

Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales

Fonones *ab initio* para el cálculo de la
conductividad térmica en TiO_2

T E S I S

Que para obtener el grado académico de Maestra en
Ciencias e Ingeniería de Materiales

P R E S E N T A:

I.Q. MIRIAM BALLESTEROS OLVERA

Asesores

Dr. Óscar Olvera Neria

Dr. Víctor Daniel Domínguez Soria

Ciudad de México, 27 julio de 2017.

Dedico este trabajo a

A mis padres, Guillermina y Eladio:

Gracias por darme la vida, una maravillosa formación, por su ternura, todo su amor, y por contagiarme de sus mayores fortalezas.

***Mamá,** tú me pusiste el ejemplo de luchar y decidir, de que lo difícil no es caer sino aprender a levantarse, pelear contra la adversidad que es una condición dolorosa pero pasajera, me enseñaste a levantarme después de cada tropiezo y ser firme en mis convicciones, a luchar por lo que quiero.*

***Papá,** me enseñaste a ser perseverante y paciente, a ponerme pasos fijos para alcanzar mis metas, a ver los problemas con la cabeza fría y como situaciones solucionables a poner prioridades en mi vida, esforzarme para obtener lo quiero y a ir por ello sin importar que tan difícil sea conseguirlo. Porque gracias a su cariño, guía y apoyo he llegado a realizar uno de los anhelos más grandes de mi vida, fruto del inmenso apoyo, amor y confianza que me brindaron, gracias por ser mi fortaleza, por la educación que me ofrecieron por enseñarme que en mi vida los límites los pongo yo, gracias por enseñarme que “toda disciplina tiene su recompensa”.*

Sin ustedes no sería nada, agradezco a Dios por enviarme un par de ángeles para cuidarme y guiarme, gracias por ser ejemplo de lucha y tenacidad, LOS AMO.

*A mis hermanas, **Yahaira y Mayleth:***

Por poner a prueba mi paciencia y mis habilidades de negociación, y por darme la oportunidad de tener cómplices en situaciones de alegría, ustedes son las únicas que sienten lo mismo que yo en algunos momentos muy específicos, los cuales comparten conmigo, hermanas: LAS AMO.

A mis abuelitos, tíos, tías, primos y primas, porque, aunque no me lo decían estaban al pendiente de mí, gracias por su apoyo y por creer en mí.

A mis amigas Lucero, Karen y Anabel por su apoyo incondicional y sus consejos.

A mi amigo Ernesto por su apoyo incondicional, paciencia y motivación.

Agradecimientos:

Al Dr. Óscar Olvera Nería y al Dr. Víctor Daniel Domínguez Soria por el apoyo, paciencia y dedicación que me brindaron para realizar este trabajo.

A los integrantes del jurado, la Doctora Luz María García Cruz y los Doctores: Isaías Hernández Pérez y Juan Andrés Reyes Nava por sus valiosos comentarios y observaciones de este trabajo.

Al Área de Física Atómica Molecular Aplicada, (FAMA), los Dres.: Enrique Poulain, Alberto Rubio, Héctor Luna, María Guadalupe Hernández, Víctor Hugo Uc, y Gabriela del Valle, por todo el apoyo recibido. También agradezco a Jovita Palafox y a Erika Sánchez por su apoyo durante mi estancia en FAMA.

A la Universidad Autónoma Metropolitana - Unidad Azcapotzalco, por brindarme un espacio para crecer personalmente y académicamente.

A mis compañeros del laboratorio FAMA: Arnulfo, Ana Carmen, Luis Antonio, Fernando, Alfonso, Nelly y Julio César, les estoy agradecida por su ayuda y el apoyo que me brindaron.

A CONACYT por el apoyo económico brindado para la realización de este trabajo y de mis estudios de maestría.

ÍNDICE GENERAL

Índice de figuras	7
Índice de tablas	9
Resumen	10
1. Introducción	12
2. Justificación.....	15
3. Hipótesis	16
4. Objetivos.....	16
<i>Objetivo General</i>	16
<i>Objetivos Específicos</i>	16
5. Antecedentes	17
5.1 Dióxido de Titanio (TiO_2)	17
5.2 Fonones.....	20
5.2.1 Conductividad térmica de Materiales nano estructurados	21
6. Metodología.....	24
6.1 Dióxido de Titanio en fase rutilo y anatasa en volumen.....	24
6.2 Dispersión y DOS de fonones	26
6.3 Conductividad térmica (κ)	27
7. Resultados.....	32
7.1 Volumen del TiO_2 en fase anatasa y rutilo	32
7.2 Cálculo de la dispersión y DOS de fonones	37
7.3 Conductividad térmica.....	44
7.3.1 Ajuste a la ecuación de Klemens-Callaway	44
7.3.2 Ecuación de Transporte de Boltzmann	50
8. Conclusiones.....	56
Apéndices	59
Apéndice A. Teoría de la Perturbación de los Funcionales de la Densidad.....	59
A.1 Modos del fonón en redes cristalinas	64
Apéndice B: Modelo de Debye	67
Apéndice C: Conductividad térmica mediante el ajuste a la ecuación de Klemens-Callaway	70
C.1 Ejemplo del ajuste a la ecuación Klemens-Callaway (<i>Rutilo</i>)	74
8. Referencias.....	81

Índice de figuras

Figura 1. Estructura de octaedros espacialmente enlazados en una supercelda de $2 \times 2 \times 2$ del TiO_2 a) rutilo y b) anatasa. Se muestran en esferas de color azul y rojo, los átomos de Ti y O, respectivamente.....	18
Figura 2. Celda unitaria del TiO_2 en fase a) rutilo y b) anatasa. Se muestran en esferas de color azul y rojo, los átomos de Ti y O, respectivamente.	19
Figura 3. Celdas primitivas y unitarias del TiO_2 en fase rutilo y anatasa. Celdas del rutilo: a) primitiva, y b) unitaria. Celdas de la anatasa: c) primitiva, y d) unitaria.	32
Figura 4. Volumen de la celda primitiva (\AA^3) <i>versus</i> energía total (eV) del TiO_2 . En fase anatasa, con: a) PBE. b) LDA. En fase rutilo, con: c) PBE. d) LDA.	37
Figura 5. Dos celdas del TiO_2 en fase rutilo. a) Celda unitaria. b) Supercelda $2 \times 2 \times 2$. Las esferas de color rojo y azul, representan al titanio y al oxígeno, respectivamente.	38
Figura 6. Dos celdas del TiO_2 en fase anatasa. a) Celda unitaria. b) Supercelda $3 \times 3 \times 1$	38
Figura 7. Puntos k <i>versus</i> frecuencia (THz) de la dispersión y la DOS de fonones del TiO_2 en fase rutilo, calculada con LDA.	40
Figura 8. Puntos k <i>versus</i> frecuencia (THz) de la dispersión y la DOS de fonones del TiO_2 en fase rutilo, calculada con PBE.	40
Figura 9. Puntos k <i>versus</i> frecuencia (THz) de la dispersión y la DOS de fonones del TiO_2 en fase anatasa, calculada con LDA.	41
Figura 10. Puntos k <i>versus</i> frecuencia (THz) de la dispersión y la DOS de fonones del TiO_2 en fase anatasa, calculada con PBE.	41
Figura 11. Frecuencia (Hz) <i>versus</i> PDOS fonónica del TiO_2 rutilo. Las líneas de color verde y naranja representan las contribuciones de la vibración del Ti y O, respectivamente. La línea de color azul representa la PDOS total.	43
Figura 12. Frecuencia (Hz) <i>versus</i> PDOS fonónica del TiO_2 anatasa. Las líneas de color verde y naranja representan las contribuciones de la vibración del Ti y O, respectivamente, la línea de color azul representa la PDOS total.	43
Figura 13. Temperatura (K) <i>versus</i> conductividad térmica ($\text{W/m}^2\text{K}$) extrapolación a 300K del TiO_2 fase rutilo.	48
Figura 14. Temperatura (K) <i>versus</i> conductividad térmica ($\text{W/m}^2\text{K}$) extrapolación a 300 K del TiO_2 fase anatasa.	49

Figura 15. Conductividad térmica a) rutilo y b) anatasa calculada con la ecuación Klemens-Callaway.	49
Figura 16. Procesos de dispersión de tres fonones. a) Proceso de absorción, b) Procesos de emisión.....	51
Figura 17. Temperatura (K) <i>versus</i> conductividad térmica (Wm*K) con RTA y método iterativo del TiO ₂ fase rutilo, en el eje transversal (x, y).....	54
Figura 18. Temperatura (K) <i>versus</i> conductividad térmica (Wm*K) con RTA y método iterativo del TiO ₂ fase anatasa, en el eje transversal (x, y).....	54
Figura 19. Temperatura (K) <i>versus</i> conductividad térmica Wm*K con RTA y método iterativo del TiO ₂ fase rutilo, considerando los valores del plano (x, y, z).....	55
Figura 20. Temperatura (K) <i>versus</i> conductividad térmica Wm*K con RTA y método iterativo del TiO ₂ fase anatasa, considerando los valores del plano (x, y, z).....	55

Índice de tablas

Tabla 1. Valores de la κ del TiO_2 fase rutilo (8).	13
Tabla 2. Valores de los radios atómicos y iónicos del O y del Ti (20).	18
Tabla 3. Tipo del sistema y los valores del grupo espacial, de los parámetros de red, y de la densidad, del TiO_2 en fase rutilo y anatasa (20).	18
Tabla 4. Electrones de valencia incorporados a través del proyector de onda aumentada (PAW) usados en el programa VASP.	24
Tabla 5. Valores de los parámetros de cálculo en VASP-5.4.1.	25
Tabla 6. Valores de los parámetros de red experimentales de la celda unitaria del TiO_2 en fase rutilo.	33
Tabla 7. Valores de los parámetros de red experimentales de la celda unitaria del TiO_2 en fase anatasa.	33
Tabla 8. Valores de volumen (\AA^3) y de la energía total (eV) de la celda primitiva del TiO_2 en fase anatasa para el PBE, y LDA.	34
Tabla 9. Valores de volumen (\AA^3) y de la energía total (eV) de la celda primitiva del TiO_2 en fase rutilo para el PBE, y LDA.	35
Tabla 10. Valores de las constantes elásticas de rutilo a 0 GPa y 0 K.	45
Tabla 11. Valores de las constantes elásticas de anatasa a 0 GPa y 0 K.	45
Tabla 12. Valores de la velocidad, de la temperatura de Debye, y de la conductividad térmica del TiO_2 en fase rutilo y anatasa, por la ecuación de Klemens-Callaway.	47
Tabla 13. Conductividad térmica en el eje cartesiano y anisotropía, con el método RTA.	52
Tabla 14. Conductividad térmica en el eje cartesiano y anisotropía, con el método iterativo.	53

Resumen

En este proyecto de investigación se determinó la conductividad térmica (κ) del TiO_2 en fase anatasa y rutilo, en función de las vibraciones de la red (fonones) a través de una ecuación tipo Klemens-Callaway y la ecuación de Boltzmann. Los modelos correspondientes utilizan la celda unitaria convencional característica de cada fase. Consiste de dos superceldas, una de $3 \times 3 \times 1$ que contiene 108 átomos y otra de $2 \times 2 \times 2$ con 48 átomos, para la anatasa y el rutilo, respectivamente. La optimización energética, se realizó empleando la aproximación de densidad local (LDA, por sus siglas en inglés), y el modelo del proyector de onda aumentada (PAW, por sus siglas en inglés). Las vibraciones de la red se obtuvieron mediante la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés), empleando la aproximación de fonón congelado, también conocida como aproximación de supercelda, además de la aproximación de repuesta lineal.

Debido a que los materiales semiconductores constituyen un reto para los métodos de estructura electrónica, en este protocolo se pondrá énfasis en el nivel de teoría empleado (funcional de intercambio-correlación y funciones de base), así como en la validación de la dispersión fonónica a través de dos métodos de cálculo: la aproximación de supercelda y la respuesta lineal de la densidad electrónica. La contribución principal de este trabajo de maestría es el establecimiento de la relación explícita entre la conductividad térmica y las vibraciones de la red del dióxido de titanio calculadas mediante la DFT.

1. Introducción

El dióxido de titanio (TiO_2) es un material de interés en la física, la química y en la ciencia de materiales debido a que cuenta con numerosas aplicaciones como: los pigmentos, recubrimientos ópticos, catálisis, celdas solares y sensores de gas (1). El TiO_2 es uno de los semiconductores más utilizados en la industria gracias a su extraordinaria estabilidad química, propiedades electrónicas y a su abundancia. En condiciones ambientales es un pigmento de color blanco y sólido. Además tiene propiedades ópticas y eléctricas, presenta un índice de refracción de 2.4335 μm (2) por lo que es eficaz para dispersar la luz y puede ser utilizado como revestimiento anti reflectante; además, se emplea en el cuidado de la piel debido a su baja toxicidad. Por el contrario, una nano película de TiO_2 es transparente bajo la luz solar, ya que sólo absorbe la luz ultravioleta debido a que presenta una brecha de energía prohibida (gap) de 3.2 eV (3).

El TiO_2 presenta tres estructuras cristalinas: rutilo, anatasa y brookita. El rutilo es la fase estable del TiO_2 a temperaturas inferiores de 1800 K. Las otras dos fases de origen natural, anatasa y brookita, se convierten en rutilo después de un calentamiento. Aunque se ha investigado de manera experimental y teórica, la estabilidad de la fase rutilo y anatasa a altas temperaturas es poco conocida (4).

Entre las principales propiedades del TiO_2 destaca la conductividad térmica, κ , la cual mide la capacidad de un material para conducir calor y depende de la temperatura, entre otros factores. En la Tabla 1 se presentan los valores de κ para el rutilo en función de la temperatura. Sin embargo, a pesar de que el TiO_2 es un semiconductor ampliamente utilizado, la poca información que existe acerca de la κ es discrepante. Por ejemplo, Galasso (5) reporta un valor de κ del rutilo de $6.704 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [$(0.016 \text{ cal seg}^{-1} \text{ cm}^{-2})(^\circ\text{C cm}^{-1})$], sin especificar la temperatura de la medición; Kingery y McQuarrie (6) también determinaron la κ del rutilo y obtuvieron los valores de $4.986 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ y $3.3939 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a las temperaturas de 373 y 1073 K, respectivamente. Se observa, el valor de κ a 373 K no coincide con el reportado en la Tabla 1.

Por otro lado, respecto a la κ de la fase anatasa se tiene un único valor en la literatura de $8.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ reportado por J. W. Anthony (7), sin embargo, no se especifica la temperatura de la medición.

Tabla 1. Valores de la κ del TiO₂ fase rutilo (8).

Temperatura (K)	Conductividad térmica (Wm ⁻¹ K ⁻¹)
373	6.531
473	4.995
673	3.915
873	3.617
1073	3.391
1273	3.307
1473	3.307

En la fase sólida, las vibraciones colectivas de la red dan lugar a los fonones. Estos desempeñan un papel prominente para los fenómenos de transporte físico, destacando entre ellos el transporte de calor. Los fonones constituyen los modos normales de vibración de la red; es decir, cualquier vibración compleja puede ser descompuesta en vibraciones más simples. Los fonones se propagan en ondas estables, además la dispersión de la frecuencia angular (ω) y el número de onda \mathbf{k} correspondiente, cumplen la función $\omega = \omega(\mathbf{k})$. Los fonones poseen caminos libres en medios estrictamente infinitos (8).

Se calcula la κ en el volumen a partir de la ecuación de Klemens-Callaway, que se describe a continuación (9):

$$\kappa = \left(\frac{k_B}{\hbar}\right)^3 \frac{k_B}{2\pi^2 V} T^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{\tau_c x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (1.1)$$

En donde:

k_B : es la constante de Boltzmann

\hbar : es la constante de Planck

V : es la velocidad de grupo fonónico

T : es la temperatura Kelvin, K

θ_D : es la temperatura de Debye

τ_c : es el tiempo de relajación de los fonones

además, x se calcula a partir de la siguiente relación, $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$.

La integral de la ecuación 1.1, tiene como variable de integración a la frecuencia ω y depende paramétricamente de la temperatura.

La gestión térmica, es el área que trata de proponer soluciones al calentamiento local de micro dispositivos, provocado por la elevada densidad de potencia. Esta área, se encarga de optimizar los procesos tecnológicos y el diseño térmico de los dispositivos, con el fin de reducir la temperatura de funcionamiento. Entre los dispositivos, se encuentran los procesadores o láseres semiconductores, en ellos, es conveniente que el flujo de calor sea lo más eficiente posible, por lo que estos sistemas necesitan una alta κ . El transporte de calor a nivel nanométrico de los semiconductores está íntimamente relacionado con la dispersión de fonones en el espacio recíproco (10). Sin embargo, se presentan dificultades experimentales para medir el transporte térmico en sistemas cada vez más pequeños, en este sentido, la teoría y la simulación del transporte térmico a nanoescala constituyen una parte necesaria en la investigación ya que se pueden describir de mejor manera los procesos involucrados (11).

Las frecuencias fonónicas se pueden calcular a partir de las diferencias de energía o de las fuerzas que actúan sobre los átomos producidas por desplazamientos periódicos de los átomos en un cristal. A esta aproximación, se le conoce como fonón congelado o aproximación de supercelda (12, 13). Además, la dispersión de fonones puede ser calculada mediante la aproximación de respuesta lineal, sin embargo, en ambos casos se requiere conocer la estabilidad energética del sistema para una estructura geométrica específica. Para obtener esta energía, se emplea la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) (14). En este sentido, la DFT es una formulación alternativa de la mecánica cuántica en la que el objeto de estudio no es la función de onda, el objeto es la densidad electrónica $\rho(r)$. A diferencia de la función de onda, la cual depende de cuatro variables por cada partícula del sistema, la densidad electrónica es un campo escalar el cual sólo depende de la posición.

2. Justificación

El estudio de los fonones es esencial debido a que desempeñan una función importante en el cálculo de la conductividad térmica de los materiales. La comprensión del transporte térmico en nanoescala requiere de la determinación de la dispersión fonónica.

El control del transporte térmico en nanoescala requiere una sofisticada comprensión, por lo que la determinación de la dispersión fonónica es necesaria para cumplir con este objetivo.

La conducción térmica en los materiales semiconductores, como el TiO_2 , ocurre a través de los fonones, a diferencia de los metales en los que se lleva a cabo mediante interacciones electrónicas. El rendimiento térmico de los materiales avanzados es una característica importante en las aplicaciones tecnológicas, en la catálisis, celdas solares y sensores de gas, entre otros. En este trabajo, se estudió la dispersión y la densidad de estados de los fonones del TiO_2 con el fin de establecer una relación entre las vibraciones de la red y la conductividad térmica del material semiconductor en fase anatasa y rutilo.

La DFT constituye una herramienta idónea para tener una comprensión detallada de las propiedades térmicas del TiO_2 y su relación con la estructura cristalina del semiconductor. Este conocimiento es esencial para el diseño de materiales avanzados con propiedades térmicas específicas.

3. Hipótesis

La conductividad térmica de un semiconductor como el TiO_2 se puede obtener a partir de la dispersión fonónica *ab initio*, obtenida mediante la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés), y la ecuación de Klemens-Callaway.

4. Objetivos

Objetivo General

Determinar la conductividad térmica del TiO_2 en fase rutilo y anatasa a partir de la dispersión fonónica usando la DFT.

Objetivos Específicos

- Determinar las estructuras de mínima energía de la celda primitiva del TiO_2 en fase anatasa y rutilo, utilizando la DFT y la ecuación de estado de Vinet.
- Obtener la dispersión fonónica $\omega = \omega(k)$ en la primera zona de Brillouin del TiO_2 en fase anatasa y rutilo.
- Obtener la densidad de estados fonónica en función de la frecuencia vibracional del TiO_2 en fase anatasa y rutilo.
- Determinar la influencia de los métodos de supercelda y la aproximación lineal en la dispersión de fonones.
- Establecer la relación explícita entre la conductividad térmica y la dispersión fonónica del TiO_2 .

5. Antecedentes

5.1 Dióxido de Titanio (TiO_2)

El titanio (Ti) posee cuatro electrones de valencia, $3d^2 4s^2$, además presenta un estado de oxidación IV (15) y una red cristalina hexagonal compacta análoga a la del magnesio, Mg, o a la del berilio, Be, a temperaturas inferiores a 850 °C. Posee condiciones similares a la de otros metales de transición (TM, por sus siglas en inglés) como el hierro, Fe, y el níquel, Ni, entre ellas, por su propiedad mecánica de dureza. También es refractario debido a que presenta un punto de fusión de 1680 °C y un punto de ebullición de 3260 °C, asimismo es: dúctil, resistente a la corrosión, y un excelente conductor térmico y eléctrico (16, 17). Debido a que el Ti es un TM, sus aleaciones reaccionan con varios elementos intersticiales, entre ellos, se encuentran: el carbono (C), el oxígeno (O), el nitrógeno (Ni), el hidrógeno (H). Entre las principales fases, más fáciles de encontrar están: el dióxido de titanio (TiO_2) y la ilmenita (FeTiO_3) (18). En la naturaleza el Ti es abundante, no se encuentra en estado puro sino en forma de óxidos como el TiO_2 , también conocido como Titania, y es considerado un semiconductor. Los semiconductores, son materiales que requieren de un estímulo externo para conseguir la conducción eléctrica.

El TiO_2 está presente en la naturaleza principalmente en tres formas cristalinas diferentes también conocidas como fases, las cuales son: La primera es el rutilo, presente en forma *tetragonal simple*, TS, y con parámetros de red $a = b = 3.782 \text{ \AA}$ y $c = 2.953 \text{ \AA}$. La segunda es la anatasa, de forma *tetragonal centrada en el cuerpo*, TCC, con parámetros: $a = b = 3.782 \text{ \AA}$ y $c = 9.502 \text{ \AA}$. La tercera es la brookita, tipo ortorrómbico, con los parámetros: $a = b = 5.436 \text{ \AA}$ y $c = 5.135 \text{ \AA}$ (19). Sin embargo, solo el rutilo y la anatasa tienen aplicaciones tecnológicas, en donde la mayoría de estas aplicaciones están basadas en su constante dieléctrica y su índice de refracción. Las aplicaciones más recientes están relacionadas con sus propiedades superficiales y catalíticas. La Tabla 2 muestra los valores de los radios atómicos y iónicos, del O y del Ti que constituyen al TiO_2 . En la Tabla 3 se ilustra el tipo de sistema utilizado: en el rutilo el sistema es TS y en la anatasa es TCC; también se muestran los valores del grupo espacial, de los parámetros de red y de la densidad, del TiO_2 en fase rutilo y anatasa.

Tabla 2. Valores de los radios atómicos y iónicos del O y del Ti (20).

Radio atómico (nm)	
O	0.066 (covalente)
Ti	0.146 (metálico)
Radio iónico (nm)	
O (-2)	0.140
Ti (+4)	0.064

Tabla 3. Tipo del sistema y los valores del grupo espacial, de los parámetros de red, y de la densidad, del TiO₂ en fase rutilo y anatasa (20).

Estructura cristalina	Sistema	Grupo espacial	Parámetros de red (nm)			Densidad (Kg/m ³)
			A	c	c/a	
Rutilo	TS	$P4_2/mnm$	0.4584	0.2953	0.644	4240
Anatasa	TCC	$I4_1/amd$	0.3733	0.937	2.51	3830

Las estructuras cristalinas del rutilo y de la anatasa, se describen mediante arreglos diferentes, donde el átomo de titanio (catión) está rodeado por seis átomos de Oxígeno (aniones) situados en las esquinas de un octaedro. En la Figura 1 se muestra una supercelda del TiO₂ en fase rutilo y anatasa, cada octaedro se encuentra en contacto con otros ocho (cuatro compartiendo una cara y cuatro compartiendo una esquina) (21).

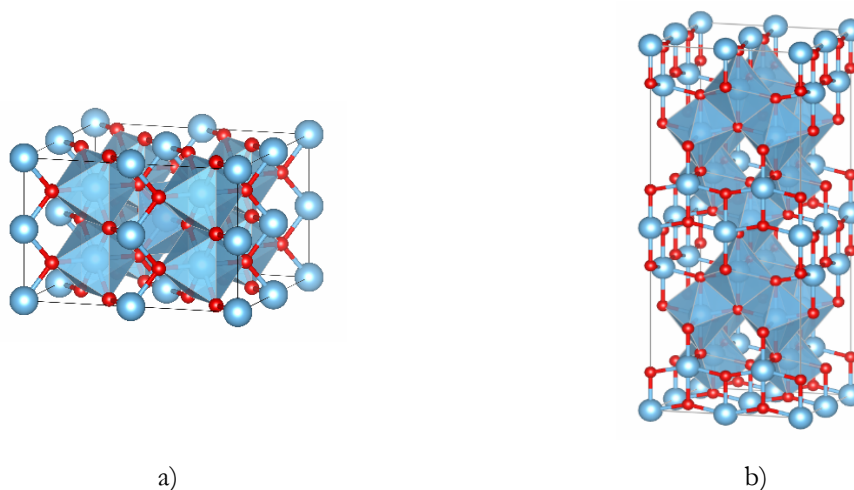


Figura 1. Estructura de octaedros espacialmente enlazados en una supercelda de 2×2×2 del TiO₂ a) rutilo y b) anatasa. Se muestran en esferas de color azul y rojo, los átomos de Ti y O, respectivamente.

El TiO₂ en su representación de celda unitaria, se presenta tanto para el rutilo como para la anatasa, en la Figura 2. En la celda unitaria del rutilo existen seis átomos, dos de Ti y cuatro de O, mientras que la anatasa presenta una estructura TCC, por lo cual, se representa por medio de

dos celdas primitivas romboédricas, cada una de seis átomos. Para ambas estructuras, los átomos de los mismos elementos se repiten por alta simetría (19).

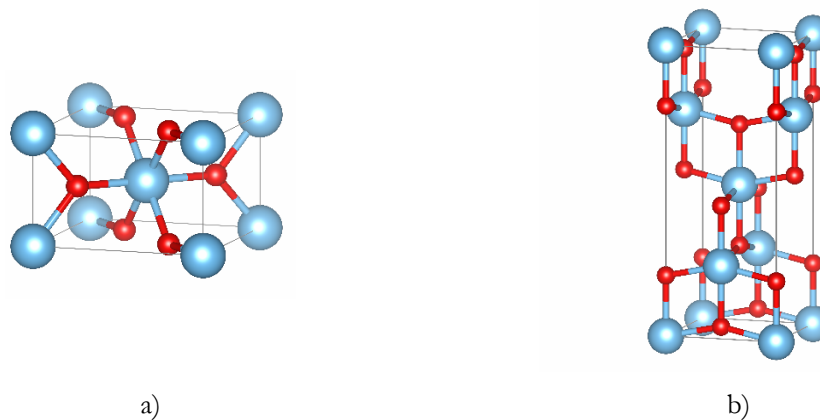


Figura 2. Celda unitaria del TiO₂ en fase a) rutilo y b) anatasa. Se muestran en esferas de color azul y rojo, los átomos de Ti y O, respectivamente.

El TiO₂ tiene diferentes propiedades, entre ellas, se encuentran: las ópticas, las estructurales, las morfológicas y las eléctricas. Además, es un buen fotocatalizador, asimismo es utilizado para aplicaciones biomédicas, celdas solares y sensores. Los diferentes polimorfos de TiO₂ han demostrado ser excelentes fotocatalizadores, debido a su estabilidad a largo plazo, a la preparación de bajo costo y a su propiedad oxidante, suficiente para ser útil para la descomposición de compuestos orgánicos no deseados (22).

Finalmente, algunas investigaciones han demostrado que las películas de TiO₂ por sus características selectivas de absorción en especial en el ultravioleta, UV, en ella existe una amplia brecha prohibida, gap, que limita la absorción en esta región, lo hacen un candidato promisorio para la fabricación de sensores debido a que presenta alta eficiencia, superior a los sensores tradicionales de UV de silicio (23).

5.2 Fonones

El nombre fonón viene del griego *phonos* que significa “sonido o voz”. De este término existen diferentes ejemplos, entre ellos, se encuentra la palabra *teléfono* que significa “sonido a distancia”, otro término, es el de *afónico* que significa “sin voz”. Se eligió el nombre fonón, debido a que las vibraciones periódicas de la materia con grandes longitudes de onda (es decir, fonones de gran longitud de onda) producen el sonido como lo conocemos. Los fonones describen un tipo especial de vibración en el arreglo de materiales en los que se propaga una perturbación (24). A excepción de muy bajas temperaturas los fonones acústicos y los ópticos contribuyen a la conductividad térmica en materiales semiconductores (25). Cuando un material vibra, la vibración puede ser descrita como la suma de ciertas vibraciones elementales, conocidas como modos normales de vibración.

Se propone representar esquemáticamente el comportamiento de los fonones, a partir de considerar a los materiales como arreglos periódicos de átomos y a los enlaces como resortes elásticos. Los modos normales también llamados modos del fonón, son las frecuencias en las que los resortes (enlaces) oscilan más, dependiendo de la masa atada al resorte (átomo) y de la elasticidad del mismo. Cuando se desplaza uno de los átomos de su posición de equilibrio (cuando el resorte no está tenso), se desplaza una onda o un fonón, que se propaga por el material. De esta manera, es posible considerar que en los materiales se encuentran fonones de diferentes energías o frecuencias viajando caóticamente en todas direcciones (25).

El transporte de calor en materiales nanoestructurados ha sido controlado principalmente, mediante la modificación, entre ellos: la incorporación de impurezas a escala atómica, las interfaces, las superficies y las nanopartículas. Defectos estructurales que reducen el flujo del calor por la dispersión fonónica. Por lo tanto, el conocimiento del comportamiento de las vibraciones térmicas para cada material es necesario (26, 27).

De manera similar que, en los procesos de transporte, la conducción del calor depende del número de portadores (fonones), de la energía suministrada, de la distancia media recorrida, y de sus velocidades de movimiento (velocidades de grupo). Asimismo, el comportamiento de los fonones en función del grupo de velocidades y de la densidad de estados total (DOS, por sus siglas en inglés) en el material permite modificar la conductividad térmica con el fin de controlar el flujo de calor en las nanoestructuras (12).

5.2.1 Conductividad térmica de Materiales nano estructurados

Los materiales con baja conductividad térmica, κ , son importantes para varias tecnologías y para comprender cuestiones científicas más amplias. Entre ellos, existe una búsqueda mundial de óxidos con menor κ a altas temperaturas para su uso como barreras térmicas para turbinas de gas (28). Además es necesario su estudio en el uso de combustible nuclear del dióxido de uranio, y en el desempeño del reactor, debido al cambio continuo en el reactor a medida que la química y la microestructura cambia (29).

En la determinación de la conductividad térmica se usan principalmente de dos modelos estrechamente relacionados basados en la Teoría Cinética Clásica. El primer modelo, propuesto por Kittel en el año 1949 se refiere a sólidos amorfos y sostiene que la escala de longitud asociada con el trastorno atómico determina la trayectoria libre media para la dispersión de fonones. El segundo modelo, es el modelo de Cahill y Pohl que describe la conductividad térmica mínima, k_{min} , de un cristal cuando la trayectoria libre de media se aproxima a la separación interatómica y se describe usualmente en términos de las velocidades sonoras longitudinales y transversales, respectivamente, en el límite de temperaturas altas, como se muestra a continuación:

$$k_{min} = 0.40k_B \left(\frac{N}{\Omega_0} \right)^{\frac{2}{3}} (v_{L,s} + 2v_{T,s}), \quad (5.1)$$

Las variables representan, lo siguiente:

Ω_0 : es el volumen de la celda unitaria

N : es el número de átomos por unidad de celda

k_{min} : se puede ver el transporte de calor en el “spirit” de un modelo de oscilador de Einstein, como un proceso que implica la difusión sucesiva de energía de un átomo a un vecino más cercano.

Este comportamiento limitante puede ocurrir a altas temperaturas, incluso en materiales cristalinos. Para los materiales cristalinos por debajo de las temperaturas a las que se alcanza la k_{min} , los principios generales subyacentes a los efectos de muchos efectos microestructurales sobre el transporte térmico mediado por fonones fueron elaborados en gran parte en los años cincuenta y sesenta por Klemens, Callaway, entre otros. Estos análisis condujeron a expresiones

para κ en términos de los tiempos de relajación de fonones para diferentes procesos de dispersión de fonones integrados sobre la distribución de energía del fonón. Suponiendo una densidad de Debye de distribución de estados, κ se puede escribir como:

$$\kappa = \frac{1}{2\pi^2 v_D} \int_0^{\omega_D} C_v(\omega) \tau(\omega) \omega^2 d\omega , \quad (5.2)$$

donde:

ω_D : es la frecuencia de Debye

v_D : es la velocidad de Debye del sonido

$C_v(\omega)$: es la capacidad de calor dependiente de la frecuencia.

En la práctica, la trayectoria libre media para la dispersión de fonones no puede ser menor que aproximadamente la mitad de la longitud de onda del fonón y, a su vez, menor que el espaciado interatómico, como señalan Roufosse y Klemens (30, 31), por lo que se requiere que la integral se divida en dos partes:

$$k = \frac{1}{2\pi^2 v} \int_0^{\omega_i} C_v(\omega) \tau(\omega) \omega^2 d\omega + \frac{1}{2\pi^2 v} \int_0^{\omega_D} C_v(\omega) \tau(\omega) \omega^2 d\omega . \quad (5.3)$$

El segundo término es, en esencia, la misma conductividad mínima independiente de la temperatura descrita con mayor detalle por Cahill y Pohl. En los materiales en los que se producen múltiples fenómenos de difusión de fonones las contribuciones de cada proceso se añaden inversamente a través de la regla Matthiessen, como se muestra:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_u} + \frac{1}{\tau_d} + \frac{1}{\tau_b} + \dots . \quad (5.4)$$

Cada término representa:

τ_u : es la dispersión de fonones de defectos de punto o isotopos

τ_d : es la dispersión fonón-fonón Umklapp

τ_b : son los límites de grano.

Klemens derivó los tiempos de dispersión asociados con dispersión fonón-fonón Umklapp, tal que es la transformación, como una reflexión o una traslación, de un vector de onda a otra zona de Brillouin como resultado de un proceso de dispersión.

$$\frac{1}{\tau_u} = A\omega^2 T^\xi \exp\left(-\frac{B}{T}\right). \quad (5.5)$$

$$\frac{1}{\tau_d} = V_{ac_i} \left(\frac{m_i - m_{ave}}{m_{ave}}\right)^2 \frac{\omega^4}{4\pi v^3}. \quad (5.6)$$

$$\frac{1}{\tau_s} = \frac{2^{\frac{3}{2}}}{3^{\frac{2}{3}}} N_d b^2 \gamma^2. \quad (5.7)$$

$$\frac{1}{\tau_{GB}} = \frac{d}{v_s}. \quad (5.8)$$

La ecuación 5.5 es una aproximación usada de las velocidades de dispersión inarmónicas. Existen resultados importantes pertinentes a los materiales nanoestructuras que siguen el modelo de Klemens-Callaway en la ecuación 5.3 y la forma del tiempo de relajación.

En la ausencia de defectos las temperaturas intermedias, por debajo de 2 a 5 veces la temperatura de Debye T_D , la κ disminuye aproximadamente en relación de $\frac{1}{\tau}$. Por otro lado, a un valor independiente de la temperatura dado por k_{min} los defectos microestructurales, incluidos los defectos puntuales, defectos anti-sitio, y los límites de grano, todos disminuyen el tiempo de dispersión con contribuciones que son independientes de la temperatura.

Como la κ debida a la dispersión del fonón anarmónico disminuye con el aumento de la temperatura. Todas las formas de defectos microestructurales tienen un mayor efecto en la reducción de la κ a temperaturas más bajas y a las temperaturas más altas, disminuyendo la dependencia de la temperatura observable. En el caso extremo, cuando se alcanza la conductividad mínima, da lugar a una conductividad independiente de la temperatura en un rango de temperatura muy grande (32).

6. Metodología

En el presente trabajo se realizó el estudio teórico del comportamiento fonónico y su relación con la conductividad térmica, κ , del TiO_2 en la fase rutilo y anatasa, respectivamente usando la DFT.

Para ello, se implementaron tres etapas: En la primera, se realizó la optimización geométrica de las dos celdas primitivas del TiO_2 en fase rutilo y anatasa. En la segunda etapa, se obtuvo la dispersión y la DOS fonónica mediante el uso de dos métodos diferentes: el primero es la aproximación de fonón congelado también conocida como aproximación de supercelda, y el segundo es la aproximación de respuesta lineal. Finalmente, en la tercera etapa, con la información generada, se calculó la conductividad térmica κ en fase rutilo y anatasa, utilizando la aproximación de Klemens-Callaway y la ecuación de transporte de Boltzmann (BTE, por sus siglas en inglés), respectivamente.

6.1 Dióxido de Titanio en fase rutilo y anatasa en volumen

En esta sección se realizaron cálculos del volumen de la celda primitiva del TiO_2 en fase rutilo y anatasa, con el programa VASP-5.4.1(33). En la fase rutilo se utilizaron los parámetros experimentales de Meagher (34); mientras que para la fase anatasa se emplearon los parámetros experimentales reportados por Horn (35).

Las funciones de base que incluye el programa VASP-5.4.1 son ondas planas incorporadas a través del método del proyector de onda aumentada (PAW, por sus siglas en inglés), que incluye solo a los electrones de valencia como se muestra en la Tabla 4. Para el O se incorporaron seis electrones de valencia ($2s^2 2p^4$) y para el Ti cuatro electrones de valencia ($3d^2 4s^2$). Los parámetros del TiO_2 en fase rutilo y anatasa para el cálculo de la estabilidad energética total utilizados por VASP-5.4.1 se presentan en la Tabla 5.

Tabla 4. Electrones de valencia incorporados a través del proyector de onda aumentada (PAW) usados en el programa VASP.

Elemento	Electrones de carozo	Electrones de valencia
O	[He]	$2s^2 2p^4$
Ti	[Ar]	$3d^2 4s^2$

Tabla 5. Valores de los parámetros de cálculo en VASP-5.4.1.

Parámetro	TiO ₂ Anatasa	TiO ₂ Rutilo
Energía de corte	500 eV	500 eV
Precisión	Accurate	Accurate
Puntos K	11×11×5 (Optimización) 3×3×3 (Fonones)	12×12×19 (Optimización) 3×3×3 (Fonones)
Criterio de convergencia en fuerzas	1×10 ⁻⁷ eV/Å	1×10 ⁻⁷ eV/Å
Criterio de convergencia en energía	1×10 ⁻⁸ eV	1×10 ⁻⁸ eV

Para obtener el volumen óptimo de la celda primitiva del TiO₂ fase rutilo se inició con los parámetros experimentales de Meagher (34). El archivo VASP que contiene la estructura experimental tomada como inicio se muestra a continuación:

```
O Ti Rutilo estructura exp. The Canadian Mineralogist 17
1.0
4.593000000000 0.000000000000 0.000000000000
0.000000000000 4.593000000000 0.000000000000
0.000000000000 0.000000000000 2.958998913000
O Ti
4 2
Selective dynamics
Direct
0.805100000000 0.194900000000 0.500000000000 T T T
0.694900000000 0.694900000000 0.000000000000 T T T
0.194900000000 0.805100000000 0.500000000000 T T T
0.305100000000 0.305100000000 0.000000000000 T T T
0.000000000000 0.000000000000 0.000000000000 T T T
0.500000000000 0.500000000000 0.500000000000 T T T
~
```

Del conjunto de datos mostrado, el primero indica el factor de ponderación o escalamiento de la celda primitiva, los siguientes tres renglones representan las componentes de los vectores de la celda primitiva. El siguiente conjunto de renglones representa las coordenadas internas (x , y , z) de la posición de los átomos en términos del parámetro de red; de éstos, los primeros cuatro corresponden a los átomos del O y los dos restantes a los de Ti.

El cálculo de la estructura más estable del TiO₂ en fase anatasa se inició con los parámetros experimentales de Horn (35). Los parámetros experimentales de la celda primitiva para la anatasa se presentan a continuación:


```

O Ti Anatasa Horn Volumen experimental 68.1253 A^3
1.0
-1.892100000000 1.892100000000 4.757307030000
1.892100000000 -1.892100000000 4.757307030000
1.892100000000 1.892100000000 -4.757307030000
O Ti
4 2
Selective dynamics
Direct
0.541900000000 0.041900000000 0.500000000000 T T T
0.958100000000 0.458100000000 0.500000000000 T T T
0.791900000000 0.791900000000 0.000000000000 T T T
0.208100000000 0.208100000000 0.000000000000 T T T
0.000000000000 0.000000000000 0.000000000000 T T T
0.750000000000 0.250000000000 0.500000000000 T T T
~

```

De este conjunto de datos destacan tres renglones (del tercero al quinto renglón) que representan los componentes de los vectores de la celda primitiva romboédrica, también, las coordenadas (x, y, z) internas de la celda correspondiente a la posición cada átomo. Entre ellos, los primeros cuatro corresponden a los átomos del O y los dos restantes a los átomos de Ti.

Los pasos realizados en esta primera etapa de este estudio son:

- Se calculó la energía de la celda primitiva del TiO_2 para la fase rutilo y anatasa, utilizando la aproximación de la densidad local (LDA, por sus siglas en inglés) (36) y la aproximación del gradiente generalizado (GGA, por sus siglas en inglés); en particular la funcional para la energía de intercambio-correlación desarrollada por Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) implementada en el programa VASP 5.4.1.
- Los datos de volumen-energía se utilizaron para obtener el volumen óptimo para la fase rutilo y anatasa empleando las ecuaciones de estado de Vinet.

6.2 Dispersión y DOS de fonones

En esta segunda etapa se calculó la dispersión y la densidad de estados de fonones a partir de dos métodos. En el primer método se empleó la aproximación de fonón congelado, también conocida como aproximación de supercelda, y en el segundo se usó la aproximación de respuesta lineal de la densidad electrónica. La secuencia utilizada consistió en determinar la estructura óptima usando la celda primitiva considerando la energía como criterio de estabilidad, después se construyó la celda unitaria para la fase rutilo y anatasa, con el propósito de construir las superceldas necesarias; finalmente, se calculó la dispersión y la DOS de fonones.

Los dos métodos se describen a continuación:

En el método de aproximación de fonón congelado o aproximación de supercelda, los pasos que se siguieron son:

- a) A partir de las celdas unitarias se construyeron superceldas con desplazamientos atómicos para el TiO_2 , para la fase rutilo de $2 \times 2 \times 2$, y para la anatasa de $3 \times 3 \times 1$.
- b) Con el programa VASP se calculó la corrección de carga efectiva de Born usando las celdas primitivas. Esta corrección considera que el sistema es polar y existen interacciones dipolo-dipolo, además, de la constante dieléctrica.
- c) Se calculó con el programa Phonopy las constantes de fuerzas interatómicas de segundo orden (CFI_2ND), utilizando superceldas que contienen información sobre los desplazamientos atómicos para el TiO_2 en fase rutilo y anatasa.
- d) Calcular las frecuencias de los fonones y la DOS a partir de la información generada en los puntos anteriores.

En el método de la aproximación de respuesta lineal de la densidad electrónica, se consideró la secuencia:

- a) A partir de las celdas unitarias se construyeron superceldas para el TiO_2 en fase rutilo de $2 \times 2 \times 2$, y en fase anatasa de $3 \times 3 \times 1$.
- b) Con la supercelda anterior se determinan las constantes de fuerza para cada uno de los átomos de la supercelda.
- c) Se calculó las frecuencias de los fonones y la DOS.

6.3 Conductividad térmica (κ)

La conductividad térmica, κ , se calculó de dos maneras diferentes: la primera, utilizando parámetros empíricos en la ecuación de Klemens-Callaway. En este caso, se calculó la velocidad del sonido en cada material. La segunda, con un ajuste a la ecuación de Boltzmann, en él se necesitan las CFI_2ND obtenidas en la sección 6.2 correspondiente a la segunda etapa y calculando las CFI_3ND.

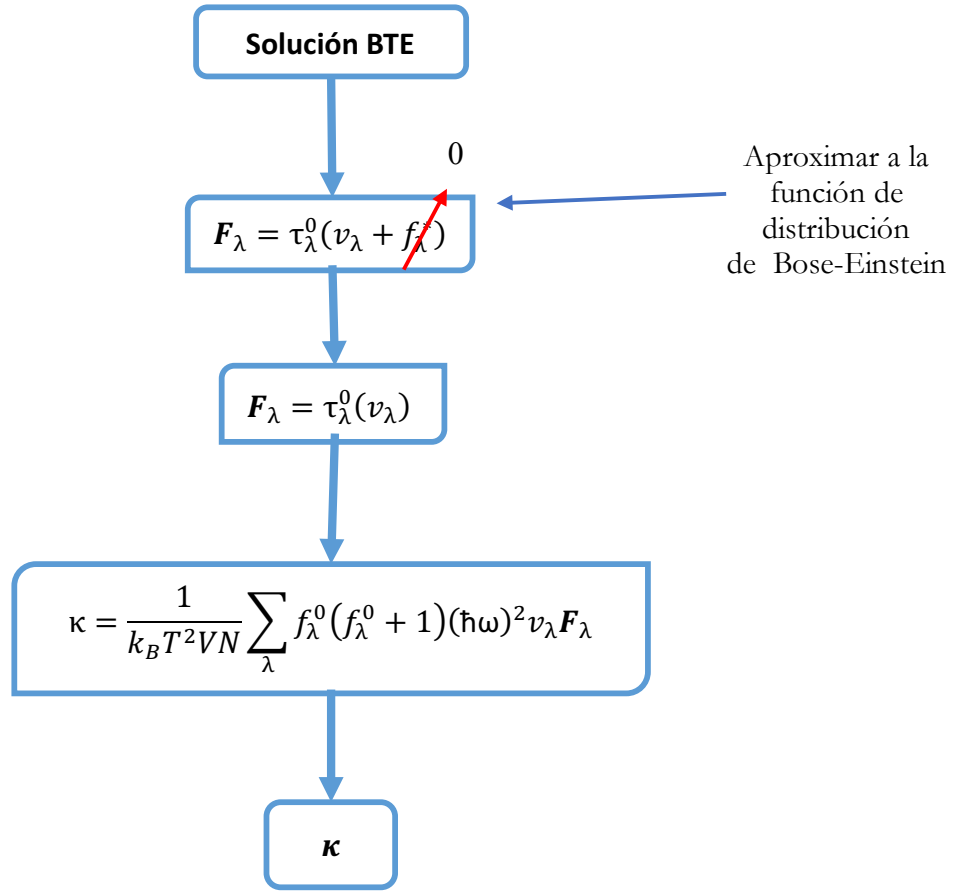
Ajuste a la ecuación Klemens-Callaway:

- 1) Se calcularon los módulos mecánicos utilizando la aproximación Voigt-Reuss-Hill (37-39).
- 2) Utilizando los módulos mecánicos se obtuvieron las velocidades: longitudinal, transversal, y media, para el TiO_2 en fase rutilo y anatasa, además la temperatura de Debye, respectivamente.
- 3) Se realizó un ajuste a la ecuación 1.1 para poder determinar los valores de A y B (*véase el apéndice D*) característico para el TiO_2 en fase rutilo y anatasa. Con este fin se consideró los valores de la literatura referenciada actualmente de la temperatura y de la conductividad térmica experimental, respectivamente.
- 4) Se construyó la gráfica de temperatura *versus* conductividad térmica para el TiO_2 en fase rutilo y anatasa. En temperaturas de 0 K a 1000 K, a intervalos de 50 K.

La ecuación Linealizada de Transporte de Boltzman se resolvió de dos maneras, la primera, haciendo una aproximación al tiempo de relajación y la segunda, utilizando el método iterativo. Para resolver la BTE con la aproximación al tiempo de relajación (RTA, por sus siglas en inglés) se requieren las constantes de fuerza interatómicas de segundo orden (CFI_2ND) que consideran la parte armónica del sistema y las de tercer orden (CFI_3ND) que consideran la parte inarmónica del sistema.

- 1) Se generan desplazamientos de los átomos de su posición de equilibrio para generar las constantes intratómicas de fuerza haciendo uso del software (ShengBTE).
- 2) Se considera que el sistema es polar agregando la corrección de Born y se aproxima la función de distribución real del sistema a la función de distribución de Bose-Einstein. La BTE queda en función de la velocidad del grupo fonónico que se calculó con la ecuación (6.3.3) y del tiempo de relajación de los fonones con la ecuación (6.3.1) haciendo uso del software (ShengBTE).
- 3) Se calcula la conductividad térmica para los dos sistemas, anatasa y rutilo con la ecuación (6.3.) utilizando el software (ShengBTE).
- 4) Se construyó la gráfica temperatura *versus* conductividad térmica para el TiO_2 en fase rutilo y anatasa, a temperaturas de 0 K a 1000 K, con intervalos de 50 K.

Diagrama de flujo de la aproximación al tiempo de relajación (RTA).



Ecuaciones utilizadas para resolver la ecuación de Transporte Linealizada de Boltzman

$$\frac{1}{\tau_\lambda^0} = \frac{1}{N} \left(\sum_{\lambda' \lambda''}^+ \Gamma_{\lambda \lambda' \lambda''}^+ + \sum_{\lambda' \lambda''}^- \frac{1}{2} \Gamma_{\lambda \lambda' \lambda''}^- + \sum_{\lambda'} \Gamma_{\lambda' \lambda''} \right) \dots (6.3.1)$$

$$\Gamma_{\lambda \lambda' \lambda''}^\pm = \frac{\hbar \pi}{4} \frac{f_0' - f_0''}{\omega_\lambda \omega_{\lambda'} \omega_{\lambda''}} |v_{\lambda \lambda' \lambda''}^\pm|^2 \delta(\omega_\lambda + \omega_{\lambda'} - \omega_{\lambda''}) \dots (6.3.2)$$

$$v_\lambda = \sum_{i \in u.c.} \sum_{ijk} \sum_{\alpha \beta \gamma} \Phi_{ijk} \frac{e_\lambda^\alpha(i) e_{p', \pm q'}^\beta(j) e_{p'', -q''}^\beta(k)}{\sqrt{M_i M_j M_k}} \dots (6.3.3)$$

$$\Phi_{ijk} = \frac{\partial^3 E}{\partial r_i^\alpha \partial r_i^\beta \partial r_i^\gamma} \dots (6.3.4)$$

$$F_\lambda = \tau_\lambda^0 (v_\lambda + f_\lambda) \dots (6.3.5)$$

$$\kappa = \frac{1}{k_B T^2 V N} \sum f_0 (f_0 + 1) (\hbar \omega)^2 v_\lambda F_\lambda \dots (6.3.6)$$

donde:

τ_λ^0 : Tiempo de relajación del fonón

F_λ : Distribución del fonón

v_λ : Velocidad del grupo fonónico con ATR

f_λ : Función de dispersión de los fonones

V : Volumen en la celda unitaria

N : Número de átomos en la celda

T : Temperatura

$f_0 (f_0 + 1)$: Estadísticas de distribución de Bose-Einstein

ijk : índices atómicos

$\alpha\beta\gamma$: Coordenadas cartesianas

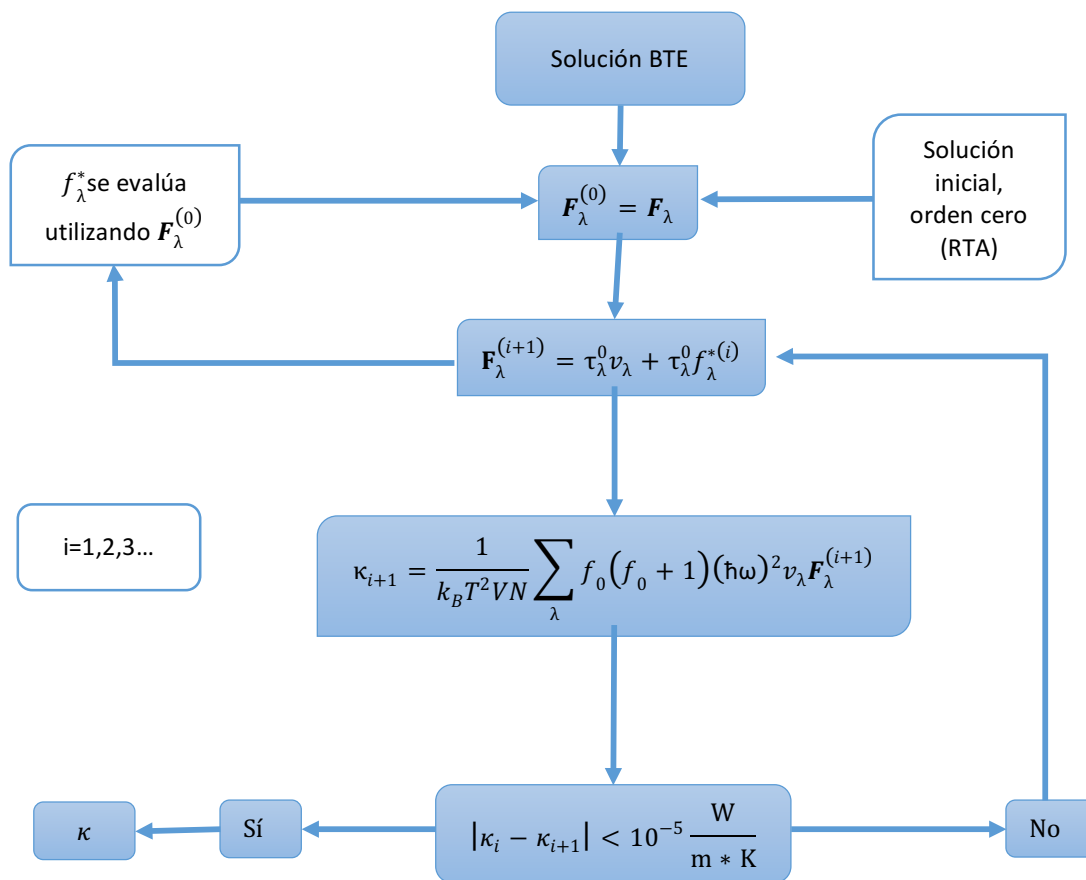
r_i^α : Componente del desplazamiento de equilibrio

$e_\lambda^\alpha(i)$: Componente α de la función propia del fonón en el i -ésimo átomo

κ : Conductividad térmica

Para resolver la BTE con el método iterativo se requiere conocer la velocidad del grupo fonónico y el tiempo de relajación de los fonones, además de una solución inicial para resolver por el método iterativo. La solución inicial se toma del RTA, se evalúa la función de distribución fonónica del sistema en la ecuación (6.3.5) y se sustituye en la BTE y a su vez ésta se sustituye en la ecuación de la conductividad térmica (6.3.6). Se vuelve un proceso iterativo y se toma como criterio de paro el valor de la conductividad térmica: $|\kappa_i - \kappa_{i+1}| < 10^{-5} \frac{W}{m \cdot K}$.

Diagrama de flujo del método iterativo para resolver la BTE:



7. Resultados

7.1 Volumen del TiO_2 en fase anatasa y rutilo

En esta sección, primero se determinó la estructura necesaria y adecuada del TiO_2 en fase anatasa y rutilo. A partir de ellas, se realizaron los cálculos necesarios para lograr cada uno de los objetivos y metas necesarias. La implementación de la metodología inicia con las estructuras utilizadas como se muestra en la Figura 3, donde se presentan las celdas primitivas y unitarias del TiO_2 en fase anatasa y rutilo, respectivamente. El TiO_2 en la fase anatasa presenta un grupo espacial $I4_1/\text{amd}$ en la nomenclatura de Hermann-Mauguin, y el volumen de la celda unitaria del TiO_2 anatasa corresponde dos veces al volumen de la celda primitiva romboédrica. El TiO_2 en fase rutilo tiene un grupo espacial $P4_2/\text{mm}$ de la nomenclatura de Hermann-Mauguin), además, la celda primitiva y unitaria del rutilo tienen el mismo volumen con seis átomos.

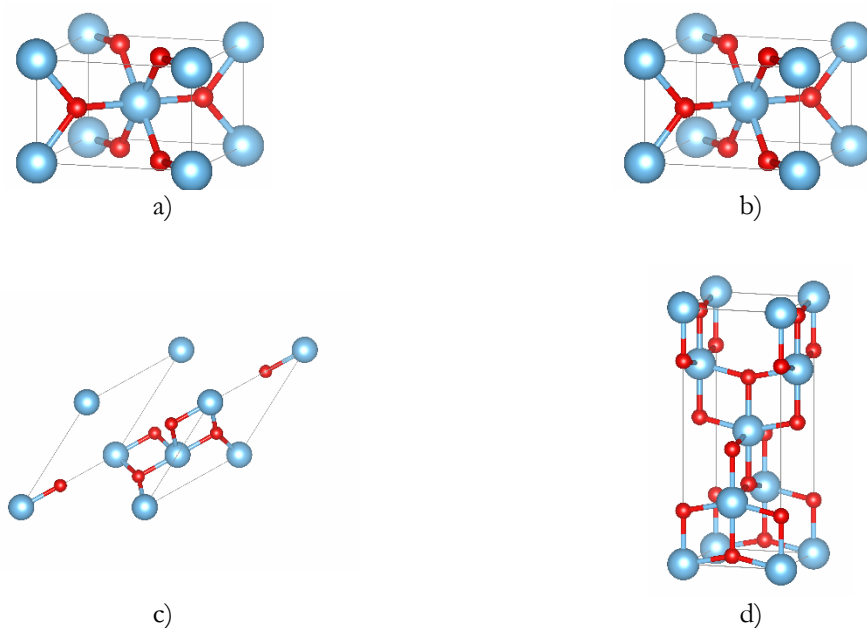


Figura 3. Celdas primitivas y unitarias del TiO_2 en fase rutilo y anatasa. Celdas del rutilo: a) primitiva, y b) unitaria. Celdas de la anatasa: c) primitiva, y d) unitaria.

En las Tablas 6 y 7 se presentan los valores de los parámetros de red experimentales reportados en la literatura para la celda unitaria del TiO_2 en las fases rutilo y anatasa, respectivamente. El material se dilata, de tal manera que los parámetros de red a y c aumentan conforme aumenta la temperatura, respectivamente. El parámetro z corresponde al átomo de O de la posición de Wyckoff.

Tabla 6. Valores de los parámetros de red experimentales de la celda unitaria del TiO₂ en fase rutilo.

Autor	a (Å)	c (Å)	c/a	z
Swope R. J., (T=300K) (40)	4.594	2.9586	0.644013931	-
Swope R. J., (T=300K) (40)	4.5922	2.9574	0.644005052	0.30496
Meagher E. P., (T=25 °C) (34)	4.593	2.959	0.644241237	0.3051
Meagher E. P., (T= 300 °C) (34)	4.603	2.966	0.644362372	0.3045
Meagher E. P., (T= 600 °C) (34)	4.616	2.977	0.644930676	0.3045
Meagher E. P., (T= 900 °C) (34)	4.623	2.986	0.64590093	0.3052
En este trabajo (LDA)	4.62268	2.94238	0.636511	-
En este trabajo (PBE)	4.7193	2.98392	0.632281	-

Tabla 7. Valores de los parámetros de red experimentales de la celda unitaria del TiO₂ en fase anatasa.

Autor	a (Å)	c (Å)	c/a	z
Howard C. J., 1991(35)	3.7845	9.5143	2.5140	0.20806
Parker R., 1924 (41)	3.73	9.37	2.5121	0.2
Horn M., 1972 (25 °C) (35)	3.7842	9.5146	2.5143	0.2081
Horn M., 1972 (300 °C) (35)	3.7892	9.537	2.5169	0.2079
Horn M., 1972 (600 °C) (35)	3.7971	9.579	2.5227	0.2078
Wyckoff R. W. G., 1963 (42)	3.785	9.514	2.5136	0.2066
Cromer, D.T., 1954 (43)	3.785	9.514	2.5136	0.2064
Burdett, 1987 (X-Ray, 295 K) (44)	3.78479(7)	9.51192(26)	2.5132	-
Burdett, 1987 (neutrón, 15 K) (44)	3.78216(3)	9.50226(12)	2.5124	-
En este trabajo (LDA)	3.75017	9.48415	2.5289	-
En este trabajo (PBE)	3.832467	9.918781	2.5880	-

Los vectores de la celda primitiva están relacionados con los parámetros de red de la celda unitaria a través de las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned}
\mathbf{v}_1 &= \frac{a}{2} \left(-\mathbf{i} + \mathbf{j} + \frac{c}{a} \mathbf{k} \right) \\
\mathbf{v}_2 &= \frac{a}{2} \left(\mathbf{i} - \mathbf{j} + \frac{c}{a} \mathbf{k} \right) \\
\mathbf{v}_3 &= \frac{a}{2} \left(\mathbf{i} + \mathbf{j} - \frac{c}{a} \mathbf{k} \right), \tag{6.1}
\end{aligned}$$

El volumen de la celda primitiva Ω se puede obtener a través del valor absoluto del producto mixto de los vectores \mathbf{v}_1 , \mathbf{v}_2 y \mathbf{v}_3 .

$$\Omega = |\mathbf{v}_1 \cdot (\mathbf{v}_2 \times \mathbf{v}_3)|, \tag{6.2}$$

Por ejemplo, con los parámetros de red de Horn M. a una temperatura de 25 °C (45), donde $a = b = 3.7842$ Å, y $c = 9.5146$ Å y $c/a = 2.5143$, los vectores primitivos son,

$$\begin{aligned}
\mathbf{v}_1 &= 1.8921(-\mathbf{i} + \mathbf{j} + 2.5143\mathbf{k})\text{Å} \\
\mathbf{v}_2 &= 1.8921(\mathbf{i} - \mathbf{j} + 2.5143\mathbf{k})\text{Å}
\end{aligned}$$

$$\mathbf{v}_3 = 1.8921(\mathbf{i} + \mathbf{j} - 2.5143\mathbf{k})\text{\AA}, \quad (6.3)$$

Con los parámetros de Meagher E. P., (T=25 °C) (34): $a = b = 4.593$, $c = 2.959$, y $c/a = 0.644$, los vectores primitivos son,

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_1 &= (4.593\mathbf{i} + \mathbf{j} + \mathbf{k})\text{\AA} \\ \mathbf{v}_2 &= (\mathbf{i} + 4.593\mathbf{j} + \mathbf{k})\text{\AA} \\ \mathbf{v}_3 &= (\mathbf{i} + \mathbf{j} + 0.644\mathbf{k})\text{\AA}, \end{aligned} \quad (6.4)$$

Y aplicando la expresión 6.2 se obtiene un volumen experimental de cada la celda primitiva $\Omega_{\text{anatasa}} = 68.1253 \text{ \AA}^3$ (35), además, $\Omega_{\text{rutilo}} = 62.422 \text{ \AA}^3$ (34).

Los cálculos de la energía total se obtuvieron usando la DFT implementada en los programas VASP. Se emplearon la aproximación de onda proyectada aumentada (PAW, por sus siglas en inglés) para describir los electrones de valencia y de core del Ti y O.

Con el fin de encontrar el parámetro de red óptimo, se realizaron las optimizaciones de la geometría de los iones manteniendo constante el volumen de la celda, pero no su forma, posteriormente se modificó el factor de ponderación o escalamiento. La variación de volumen se realizó en el siguiente intervalo: $0.96V_0 \leq \text{Volumen} \leq 1.04 V_0$. El intervalo corresponde a una compresión y expansión máxima del 4% con respecto al volumen de menor energía. Debido a que experimentalmente es más fácil comprimir el volumen, la compresión es del doble de la expansión. En las Tablas 8 y 9, se muestran los valores del Volumen (\AA^3) y de la energía total (eV) calculada con VASP correspondiente a la celda primitiva del TiO_2 en fase anatasa y rutilo, respectivamente.

Tabla 8. Valores de volumen (\AA^3) y de la energía total (eV) de la celda primitiva del TiO_2 en fase anatasa para el PBE, y LDA.

Datos con PBE		Datos con LDA	
Volumen (\AA^3)	Energía (eV)	Volumen (\AA^3)	Energía (eV)
67.4938391	-53.800013	63.8740816	-58.7717420
67.7745207	-53.812219	64.1407162	-58.7844270

68.0559794	-53.823196	64.4061230	-58.7956330
68.3382162	-53.832713	64.6722609	-58.8054460
68.6191787	-53.841032	64.9391310	-58.8139440
68.9009101	-53.847659	65.2047493	-58.8210750
69.1813468	-53.853545	65.4710910	-58.8268500
69.4625435	-53.857921	65.7381569	-58.8314130
69.7445010	-53.861004	66.0039469	-58.8345470
70.0251390	-53.862833	66.2704525	-58.8365310
70.3065287	-53.863457	66.5356626	-58.8370760
70.5886713	-53.862837	66.8015793	-58.8365190
70.8694694	-53.861035	67.0682035	-58.8346420
71.1510112	-53.858064	67.3335084	-58.8315000
71.4311882	-53.853992	67.5995120	-58.8271610
71.7120998	-53.848737	67.8662153	-58.8216500
71.9937470	-53.842376	68.1315752	-58.8149720
72.2761306	-53.834826	68.3996751	-58.8069980
72.5571201	-53.826284	68.6643683	-58.7980040
72.8367001	-53.816687	68.9318034	-58.7877620

Tabla 9. Valores de volumen (\AA^3) y de la energía total (eV) de la celda primitiva del TiO_2 en fase rutilo para el PBE, y LDA.

Datos con PBE		Datos con LDA	
Volumen (\AA^3)	Energía (eV)	Volumen (\AA^3)	Energía (eV)
61.5812361	-53.6044160	58.2632531	-58.700176
61.8376926	-53.6182910	58.5068323	-58.715787
62.0948601	-53.6305500	58.7492909	-58.729537
62.3508684	-53.6412140	58.9924184	-58.741543
62.6075794	-53.6503480	59.2344074	-58.751799
62.8649941	-53.6580020	59.4770573	-58.760372
63.1212267	-53.6641860	59.7203689	-58.767326
63.3781546	-53.6689270	59.9625200	-58.772673
63.6338820	-53.6722710	60.2053249	-58.776444
63.8902963	-53.6742480	60.4487843	-58.778675
64.1473985	-53.6749060	60.6910612	-58.779412
64.4032775	-53.6742750	60.9339847	-58.778683
64.6598360	-53.6724010	61.1757078	-58.776528
64.9170749	-53.6692810	61.4199219	-58.772999
65.1730679	-53.6649800	61.6629276	-58.768085
65.4297330	-53.6595010	61.9047112	-58.761894
65.6870711	-53.6529130	62.1471259	-58.754372
65.9431406	-53.6452260	62.3901727	-58.745612
66.1998747	-53.6364770	62.6338523	-58.735577
66.4572743	-53.6266640	62.8762838	-58.724389

Con la información obtenida (energía vs volumen) se realizó un ajuste de la ecuación de estado de Vinet (exacta a altas compresiones) para obtener el valor del módulo de volumen y los parámetros de red. Para obtener el volumen de mínima energía y el módulo de volumen, se utilizó la siguiente ecuación:

$$E(V) = E_0 + \frac{2B_0V_0}{(B_0'-1)^2} \left\{ 2 - \left[5 + 3 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}} (B_0' - 1) - 3B_0' \right] \times e^{\left[-\frac{3}{2}(B_0'-1) \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \right]} \right\}, \quad (6.5)$$

donde:

V : es el volumen del sólido

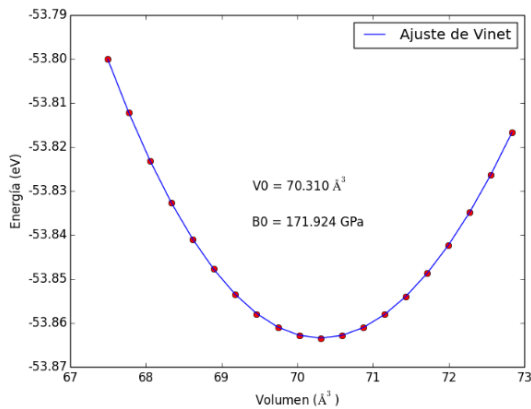
V_0 : es el volumen óptimo del sólido

B_0 : es el módulo del volumen de equilibrio o módulo de bulk

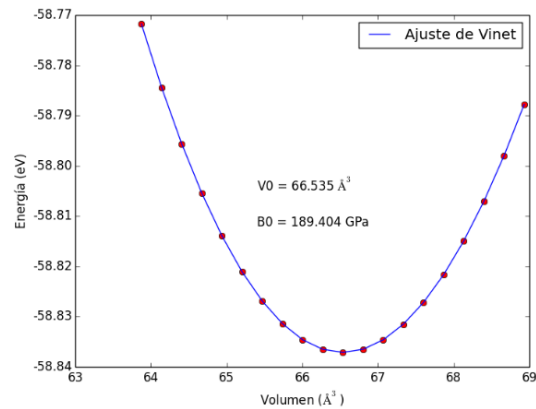
E_0 : es la energía correspondiente al volumen óptimo.

Las gráficas en la Figura 4 muestran el volumen (\AA^3) *versus* energía total (eV) de la celda primitiva del TiO_2 en fase rutilo y anatasa, respectivamente, calculados con LDA y el PBE. Se observan los valores del ajuste a la ecuación de estado Vinet y los módulos del volumen, respectivo. La línea continua representa el ajuste al ajuste a la ecuación de estado de Vinet.

Finalmente, para la celda primitiva del TiO_2 en fase anatasa de acuerdo al ajuste implementado de la ecuación de estado de Vinet, el volumen óptimo (V_0) es de 66.535 \AA^3 con LDA, y 70.310 \AA^3 con PBE y un módulo de volumen de 189.404 GPa y de 171.924 GPa , respectivamente, que corresponden a los parámetros de red calculados $a = b = 3.75017 \text{ \AA}$, y la relación $c/a = 2.5289 \text{ \AA}$ para LDA, asimismo, los parámetros de red de $a = b = 3.832467 \text{ \AA}$, y la relación $c/a = 2.5880 \text{ \AA}$, para el PBE, respectivamente.



a)



b)

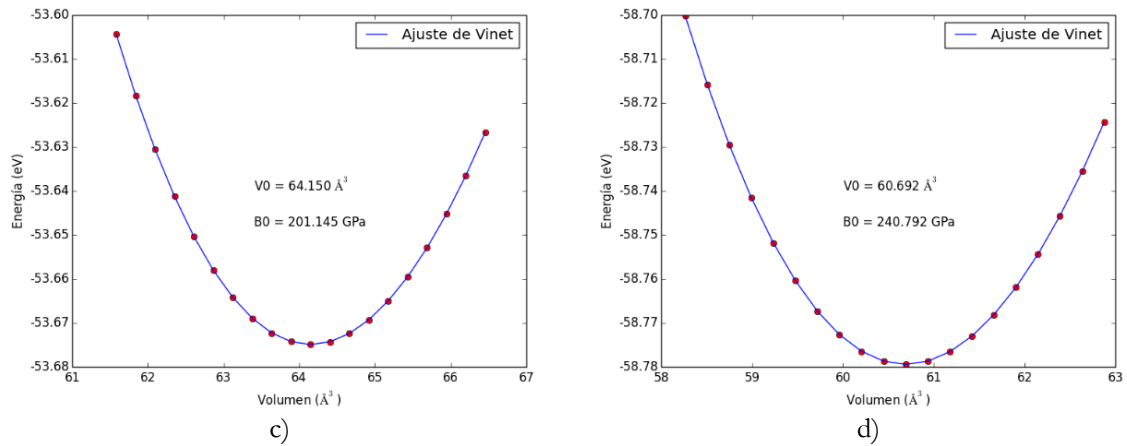


Figura 4. Volumen de la celda primitiva (\AA^3) *versus* energía total (eV) del TiO_2 . En fase anatasa, con: a) PBE. b) LDA. En fase rutilo, con: c) PBE. d) LDA.

En el caso de la celda primitiva del TiO_2 en fase rutilo, en el ajuste a la ecuación de estado de Vinet el volumen óptimo (V_0) es de 60.692 \AA^3 para LDA y 64.150 \AA^3 para PBE, y con un módulo de volumen de 240.792 GPa y 201.145 GPa , respectivamente, correspondientes a los parámetros de red calculados $a = b = 4.62268 \text{ \AA}$, $c = 4.7193 \text{ \AA}$ y a una relación $c/a = 0.636511$ para LDA y para PBE $a = b = 4.7193 \text{ \AA}$, $c = 2.98392 \text{ \AA}$ y a una relación $c/a = 1.581577 \text{ \AA}$.

7.2 Cálculo de la dispersión y DOS de fonones

Con los datos obtenidos de las estructuras óptimas del TiO_2 en fase rutilo y anatasa, de la etapa anterior, se construyeron superceldas. Para el rutilo se construyó la supercelda $2 \times 2 \times 2$. La Figura 5 muestra dos celdas, una es la celda unitaria y otra es la supercelda utilizada para los próximos cálculos.

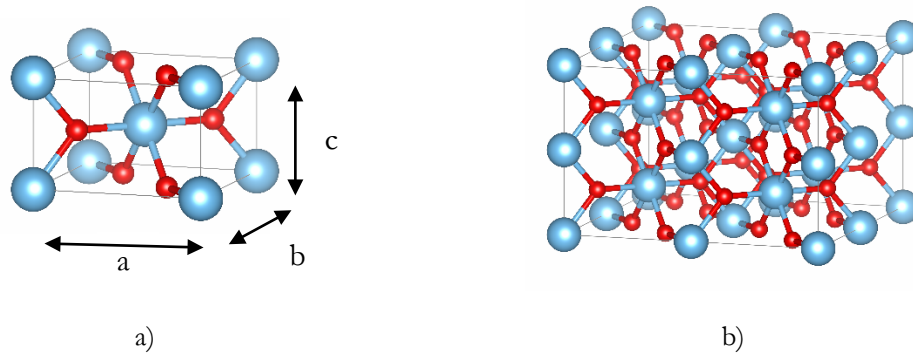


Figura 5. Dos celdas del TiO_2 en fase rutilo. a) Celda unitaria. b) Supercelda $2 \times 2 \times 2$. Las esferas de color rojo y azul, representan al titanio y al oxígeno, respectivamente.

Para el TiO_2 en fase anatasa, se construyó la supercelda de $3 \times 3 \times 1$. La Figura 6 muestra dos celdas, una es la celda unitaria y otra es la supercelda utilizada para los cálculos posteriores.

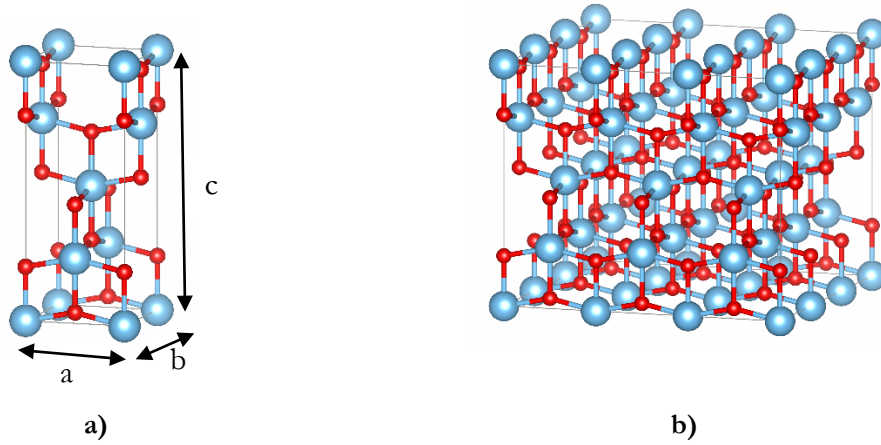


Figura 6. Dos celdas del TiO_2 en fase anatasa. a) Celda unitaria. b) Supercelda $3 \times 3 \times 1$.

De los resultados de la primera etapa se decidió utilizar la geometría óptima obtenida con LDA, para los siguientes cálculos debido a que mostró ser más estable con LDA que con PBE. Los cálculos de dispersión y DOS de fonones se realizaron utilizando la celda unitaria para ambas fases. En las Figuras 7 y 8 se muestran los puntos k *versus* frecuencia (Hz) de la dispersión

fonónica y la DOS de fonones obtenida a partir de las superceldas generadas por las estructuras óptimas con LDA del rutilo y anatasa, respectivamente.

Las Figuras 9 y 10 muestran los puntos k *versus* frecuencia (THz) de la dispersión fonónica y la DOS de fonones obtenida a partir de las superceldas generadas por las estructuras óptimas con el PBE del rutilo y anatasa, respectivamente.

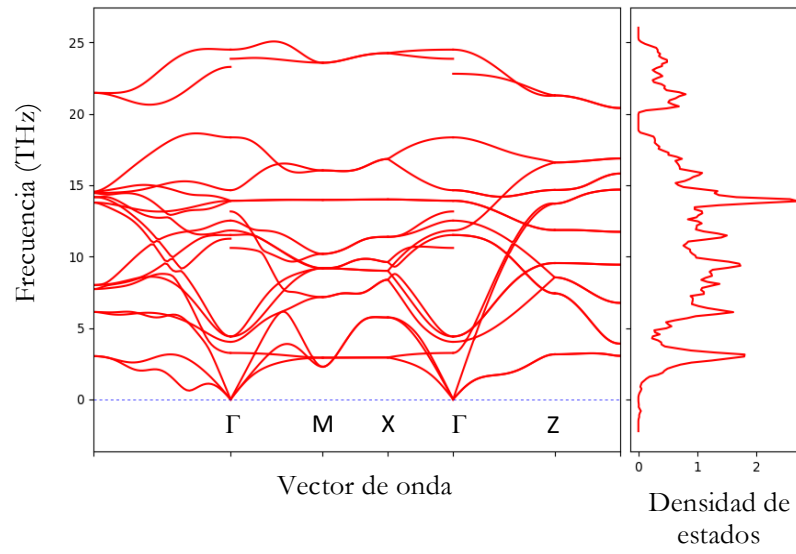


Figura 7. Puntos k *versus* frecuencia (THz) de la dispersión y la DOS de fonones del TiO₂ en fase rutilo, calculada con LDA.

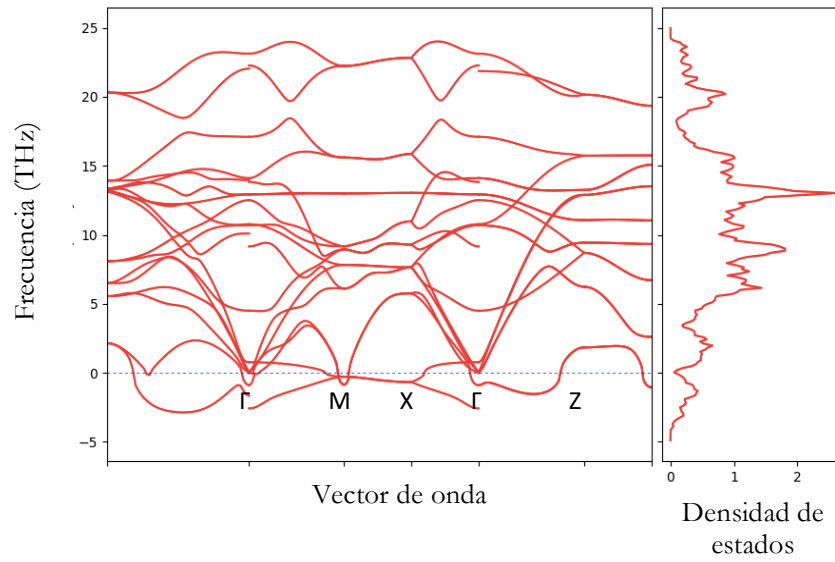


Figura 8. Puntos k *versus* frecuencia (THz) de la dispersión y la DOS de fonones del TiO₂ en fase rutilo, calculada con PBE.

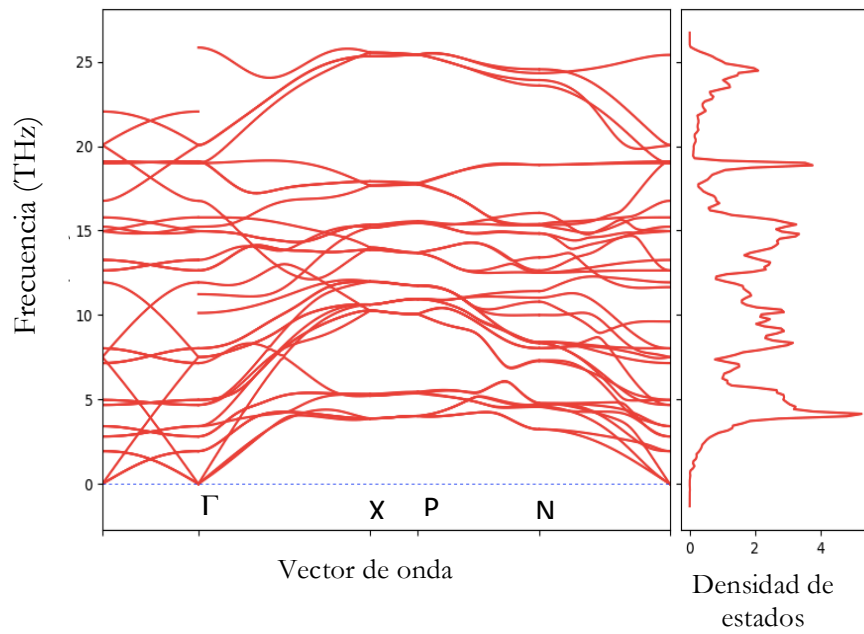


Figura 9. Puntos k *versus* frecuencia (THz) de la dispersión y la DOS de fonones del TiO_2 en fase anatasa, calculada con LDA.

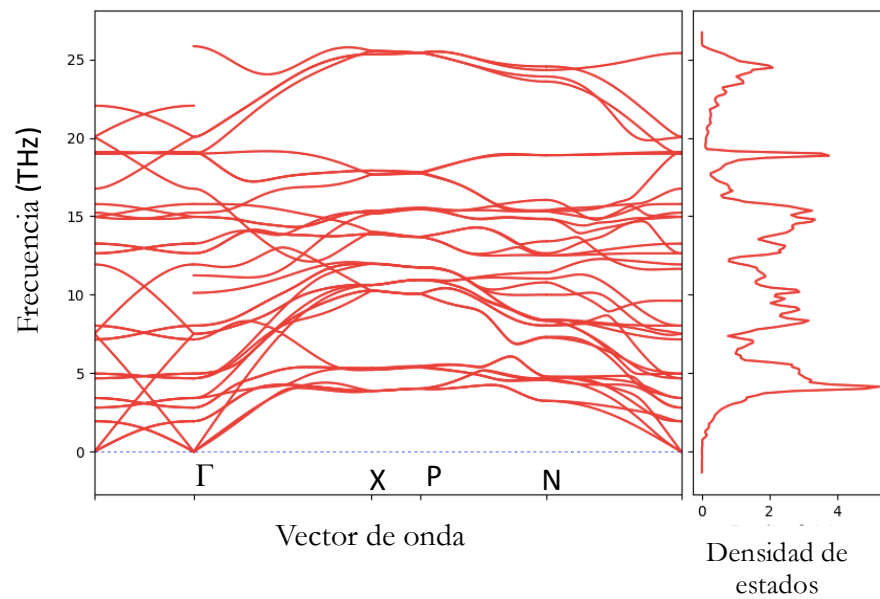


Figura 10. Puntos k *versus* frecuencia (THz) de la dispersión y la DOS de fonones del TiO_2 en fase anatasa, calculada con PBE.

La celda primitiva del TiO_2 en fase rutilo tiene 6 átomos, por lo que tiene quince modos ópticos y tres modos acústicos. Del análisis grupal de su espacio, $P4_2/mnm$, los modos ópticos en el punto Γ pertenecen a los siguientes valores irreducibles (46):

$$\Gamma_{opt}(rutilo) = A_{1g} + A_{2g} + A_{2u} + B_{1g} + 2B_{1u} + B_{2g} + E_g + 3E_u , \quad (6.6)$$

El símbolo g representa los datos del espectro Raman, el termino u representa los datos del infrarrojo y E es el termino degenerado.

Las interacciones dipolo-dipolo de largo alcance en los compuestos iónicos pueden dar como resultado frecuencias de fonones ópticos longitudinales (FOL) y transversales (FOT). La división de las frecuencias de FOL y FOT ocurre en el punto Γ y sólo para los modos de infrarrojos activos. Como los modos A_{2u} y E_u son polares, se dividen en modos longitudinales (ML) y transversales (MT) con frecuencias diferentes debido a los campos eléctricos macroscópicos asociados con los FOL. Los modos A_{2g} y B_{1u} , son Raman infrarrojo inactivo (modos silenciosos).

De manera similar que el rutilo, también la celda primitiva de la fase anatasa tiene 6 átomos, por lo que tiene quince modos ópticos. Del análisis del grupo espacial, $I4_1/amd$, los modos ópticos en el punto Γ pertenecen a los siguientes valores irreducibles (46):

$$\Gamma_{opt}(anatasa) = A_{1g} + A_{2u} + 2B_{1g} + B_{2u} + 3E_g + 2E_u , \quad (6.7)$$

A_{1g} , B_{1g} y E_g son datos de espectroscopia Raman, mientras que A_{2u} y E_u son datos por espectros infrarrojos. B_{2u} es un modo silencioso.

Se estudió la relación de la dispersión de fonón en la zona de Brillouin y se obtuvo la DOS de fonón para el TiO_2 fase anatasa y rutilo, en el equilibrio teórico.

En la Figura 11 y 12 se muestra la densidad de estados parcial (PDOS, por sus siglas en inglés) fonónica para el TiO_2 en fase rutilo y anatasa. Se observa que el átomo de Ti (pesado) predomina en la DOS a bajas frecuencias, mientras que el átomo de O (ligero) domina a altas frecuencias. Las líneas de color verde y naranja representan las contribuciones de la vibración del Ti y O, respectivamente, al fonón del TiO_2 .

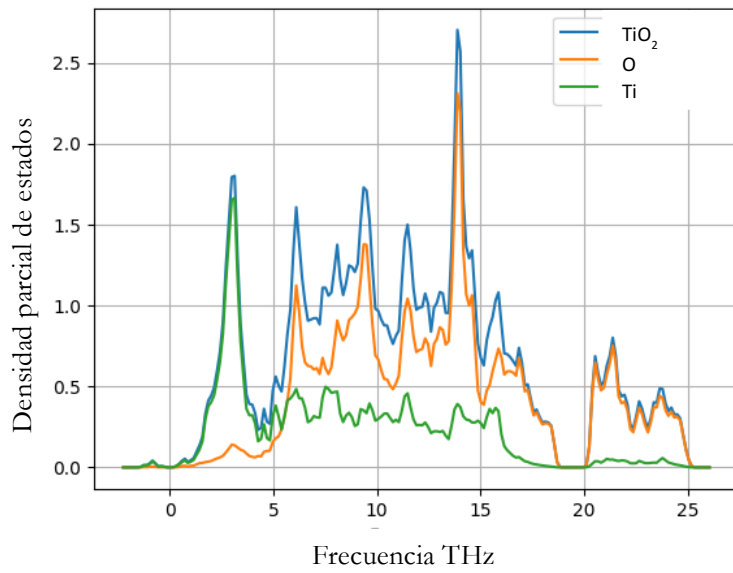


Figura 11. Frecuencia (Hz) versus PDOS fonónica del TiO_2 rutilo. Las líneas de color verde y naranja representan las contribuciones de la vibración del Ti y O, respectivamente. La línea de color azul representa la PDOS total.

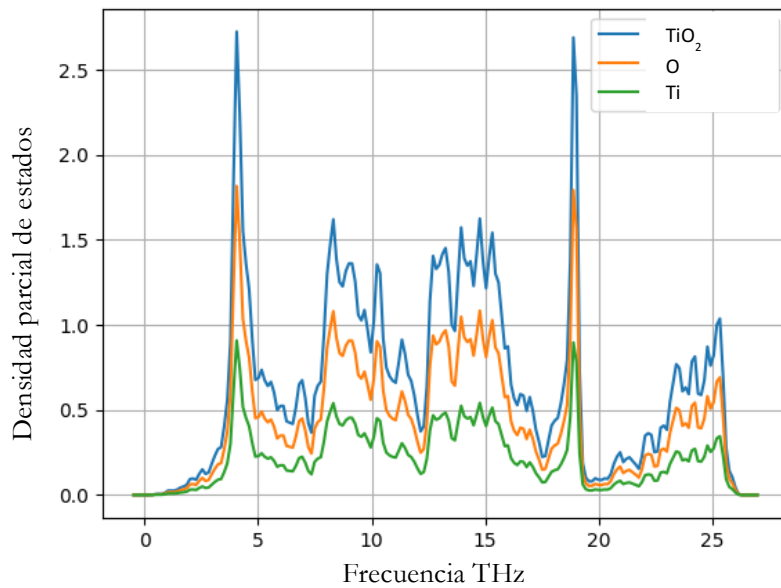


Figura 12. Frecuencia (Hz) versus PDOS fonónica del TiO_2 anatasa. Las líneas de color verde y naranja representan las contribuciones de la vibración del Ti y O, respectivamente, la línea de color azul representa la PDOS total.

7.3 Conductividad térmica

La conductividad térmica se calculó por dos métodos diferentes: El primero es utilizando un ajuste a la ecuación de Klemens-Callaway, y el segundo utilizando la Ecuación de Transporte de Boltzmann.

7.3.1 Ajuste a la ecuación de Klemens-Callaway

Se calcularon los módulos mecánicos utilizando la aproximación Voigt-Reuss-Hill (VRH)(37-39). La aproximación VRH es independiente en la simetría del cristal. Sin embargo, los módulos mecánicos Reuss y Voigt deben calcularse por separado para cada material.

En la aproximación de Voigt (37), existe una relación entre el volumen isotrópico B_V y los módulos de corte G_V , para un sistema policristalino y las constantes elásticas de un solo cristal C_{ij} .

$$B_V = \frac{1}{9} [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] , \quad (6.8)$$

$$G_V = \frac{1}{15} (2C_{11} - C_{12} + C_{33} - 2C_{13} + 6C_{44} + 3C_{66}) . \quad (6.9)$$

La aproximación Reuss (38), derivó una relación lineal entre el volumen isotrópico B_R y los módulos de corte G_V de un sistema policristalino, y el correspondiente a las tensiones monocristalinas S_{ij}

$$B_R = \frac{1}{2S_{11} + S_{33} + 2S_{12} + 4S_{13}} , \quad (6.10)$$

$$G_R = \frac{15}{8S_{11} + 4S_{33} - 4S_{12} - 8S_{13} + 6S_{44} + 3S_{66}} . \quad (6.11)$$

Para una estructura cristalina tetragonal, la relación entre C_{ij} y S_{ij} está dada por:

$$S_{11} = \frac{C_{33}C_{11} - C_{13}^2}{(C_{11} - C_{12})[C_{33}(C_{11} - C_{12}) - 2C_{13}^2]} , \quad (6.12)$$

$$S_{12} = \frac{C_{13}^2 - C_{33}C_{11}}{C_{11} - C_{12}[C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2]}, \quad (6.13)$$

$$S_{13} = -\frac{C_{13}}{C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2}, \quad (6.14)$$

$$S_{33} = \frac{C_{11} + C_{12}}{C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2}, \quad (6.15)$$

$$S_{44} = \frac{1}{C_{44}}, \quad (6.16)$$

$$S_{66} = \frac{1}{C_{66}}, \quad (6.17)$$

Se muestran en las Tablas 10 y 11 las constantes elásticas (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , y C_{66}) para el TiO_2 en fase rutilo y anatasa, respectivamente, A 0 GPa y 0 K, y para los datos obtenidos en este trabajo, los experimentales y la literatura referenciada. Los valores calculados en el caso del rutilo C_{44} y C_{66} son 246.066 GPa y 125.42 GPa respectivamente. La diferencia observada entre C_{44} y C_{66} de esta estructura se atribuye principalmente al apilamiento del TiO_6 distorsionado del octaedro en el cristal (47).

Tabla 10. Valores de las constantes elásticas de rutilo a 0 GPa y 0 K

T(K)	C_{11} (GPa)	C_{33} (GPa)	C_{44} (GPa)	C_{66} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{13} (GPa)
En este trabajo	298.12	526.3	246.066	125.42	221.24	173.9
Ref.(48)	412.0	519.0	136.0	119.0	107.0	123.0
Ref.(49)	293.8	422.7	96.04	189.5	201.9	168.3
Exp.(50)	268.0	484.0	124.0	190.0	175.0	147.0
Exp.(51)	271.0	484.0	124.0	195.0	178.0	150.0

Tabla 11. Valores de las constantes elásticas de anatasa a 0 GPa y 0 K

T(K)	C_{11} (GPa)	C_{33} (GPa)	C_{44} (GPa)	C_{66} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{13} (GPa)
En este trabajo	394.03	160.55	61.11	46.48	160.55	159.16
Ref. (47)	355.86	207.41	74.75	60.62	155.05	147.74
Ref. (52)	338.0	193.0	51.0	60.0	136.0	147.0
Ref. (50)	399.0	203.0	34.0	60.0	156.0	152.0

Por otra parte, Hill (39) demostró que las ecuaciones de Voigt y Reuss representan los límites superior e inferior de las constantes policristalinas y los módulos policristalinos son los valores medios aritméticos de los módulos Voigt y Reuss (54):

$$G_H = \frac{1}{2}(G_R + G_V), \quad B_H = \frac{1}{2}(B_R + B_V) . \quad (6.18)$$

Los valores de la velocidad del sonido longitudinal, v_l , y transversal, v_t , se calcularon a partir de las ecuaciones de Hill (39):

$$v_t = \sqrt{\frac{G_H}{\rho}}, \quad v_l = \sqrt{\frac{(B_H + \frac{4}{3}G_H)}{\rho}} . \quad (6.19)$$

La velocidad media del sonido, se obtuvo utilizando las ecuaciones anteriores, y se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$v_m = \frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right)^{-1/3} . \quad (6.20)$$

Adicionalmente, la temperatura de Debye, θ_D , es proporcional a la velocidad del sonido y se calculó usando la siguiente ecuación:

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} * v_m , \quad (6.21)$$

donde:

\hbar : es la constante de Planck

k_B : es la constante de Boltzmann

N_A : es el número de Avogadro

ρ : es la densidad

M : es el peso molecular

n : es el número de átomos en la molécula

Utilizando las constantes elásticas monocristalinas de rutilo y de la anatasa a 0 K se obtuvo la temperatura de Debye de 626.332 K y de 458.016 K para rutilo y anatasa, respectivamente.

Posteriormente, se hizo un ajuste a la ecuación 1.1 para determinar los valores **A** y **B** característicos de cada polimorfo del TiO_2 (*Ver apéndice D*) y la conductividad térmica. Para el rutilo la κ es de $1.59 \frac{W}{m \cdot K}$ y para anatasa la $\kappa = 3.19 \frac{W}{m \cdot K}$. Que corresponden a los valores experimentales del rutilo (55) y anatasa (56).

Las constantes elásticas calculadas, se utilizaron en cada fase para obtener: la velocidad del sonido longitudinal y transversal, la velocidad media, la temperatura de Debye. Además, sirven para obtener la conductividad térmica (*véase la Tabla 12*).

Tabla 12. Valores de la velocidad, de la temperatura de Debye, y de la conductividad térmica del TiO_2 en fase rutilo y anatasa, por la ecuación de Klemens-Callaway.

TiO_2	Velocidad longitudinal (m/s)	Velocidad transversal (m/s)	Velocidad media (m/s)	Temperatura de Debye θ_D (K)	Conductividad térmica κ (W/m \cdot K)
Rutilo	9567.34	5130.54	5729.38	626.332	5
Anatasa	8060.23	3719.01	4189.71	548.016	0.001

El algoritmo para resolver la ecuación de Klemens-Callaway no es trivial, se hizo el ajuste considerando los valores obtenidos de las velocidades y la temperatura de Debye usando Mathematica (*Ver apéndice D*) y funciona a bajas temperaturas.

Se hizo una extrapolación a 300 K, las Figuras 13 y 14 muestran la temperatura (K) *versus* conductividad térmica ($\frac{W}{m \cdot K}$) respecto a TiO_2 en fase rutilo y anatasa, respectivamente.

La Figura 15 muestra el comportamiento de las conductividades térmicas de rutilo y anatasa se observa que el rutilo presenta una mayor conductividad respecto de la anatasa.

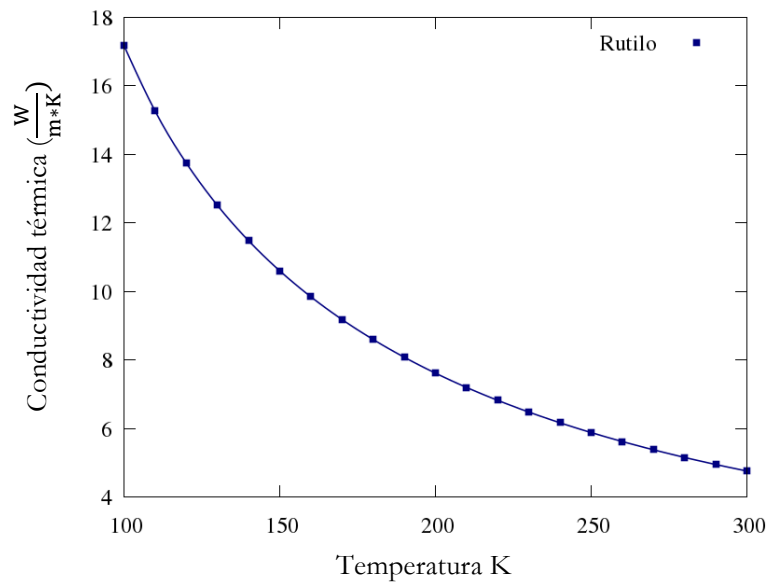


Figura 13. Temperatura (K) *versus* conductividad térmica ($W/m \cdot K$) extrapolación a 300K del TiO₂ fase rutilo.

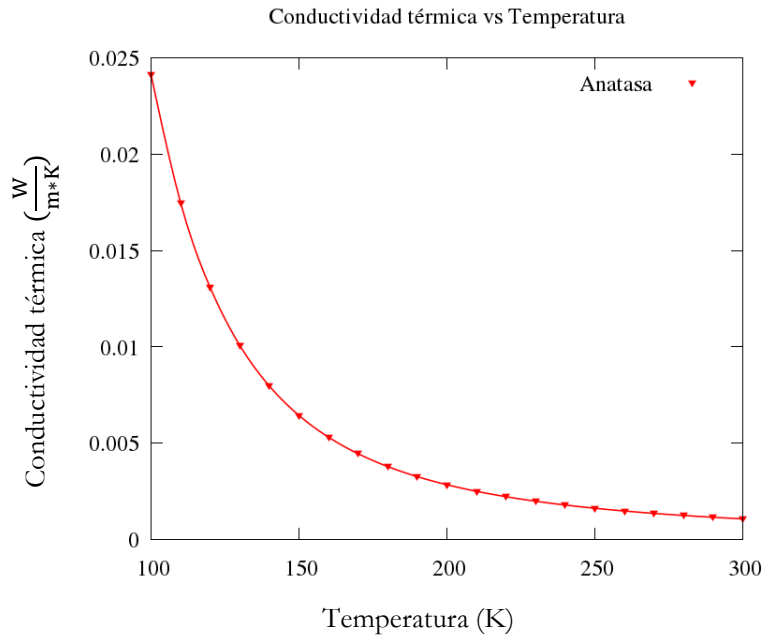
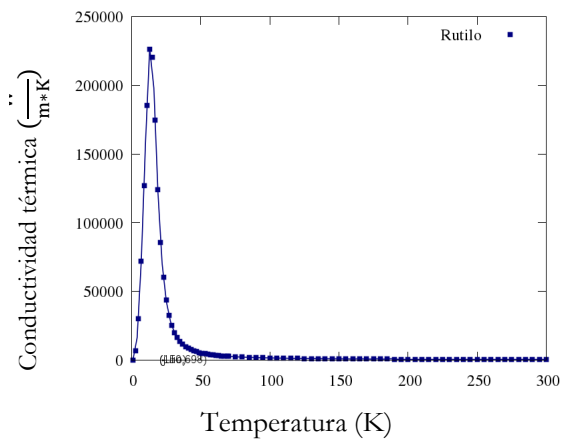
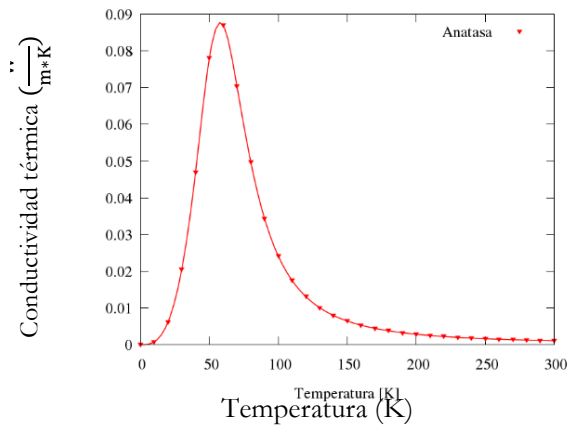


Figura 14. Temperatura (K) *versus* conductividad térmica (W/m*K) extrapolación a 300 K del TiO₂ fase anatasa.



a)



b)

Figura 15. Conductividad térmica a) rutilo y b) anatasa calculada con la ecuación Klemens-Callaway.

7.3.2 Ecuación de Transporte de Boltzmann

En esta sección, se utilizó un software (ShengBTE) que determina la conductividad térmica de estructuras cristalinas en todas direcciones del cristal (x, y, z) , resolviendo la ecuación de Boltzmann a través de la aproximación de tiempo de relajación (RTA, por sus siglas en inglés) (57), y partiendo de conjuntos de fuerzas interatómicas de segundo y tercer orden, de un flujo de calor causado por un gradiente de temperatura:

$$J^\alpha = -\sum_\beta \kappa^{\alpha\beta} (\nabla T)^\beta . \quad (6.22)$$

Adicionalmente, J^α se puede obtener de la siguiente ecuación:

$$J = \sum_p \int f_\lambda \hbar \omega_\lambda v_\lambda \frac{dq}{(2\pi)^3} , \quad (6.23)$$

donde

λ : es el índice de ramificación de fonón

p : es el fonón

q : es el vector de onda

ω_λ : es la frecuencia angular

v_λ : es la velocidad fonónica

f_λ : es la función de distribución de los fonones.

En el equilibrio térmico y en ausencia de un gradiente de temperatura u , los fonones se distribuyen según la estadística de Bose-Einstein $f_0(\omega_\lambda)$. Existen dos factores que afectan la distribución de fonones: la difusión debido a los gradientes de Temperatura, ∇T , y la dispersión, que surgen de los procesos permitidos, esto es:

$$\left. \frac{df_\lambda}{dt} = \frac{\partial f_\lambda}{\partial t} \right|_{\text{difusión}} + \left. \frac{\partial f_\lambda}{\partial t} \right|_{\text{dispersión}} = 0 , \quad (6.24)$$

donde:

$$\left. \frac{\partial f_\lambda}{\partial t} \right|_{\text{difusión}} = -\nabla T * v_\lambda \frac{\partial f_\lambda}{\partial T} . \quad (6.25)$$

El término $\left. \frac{\partial f_{\lambda}}{\partial t} \right|_{\text{dispersión}}$ depende de los procesos específicos de dispersión.

Conforme a RTA, se consideró un proceso de dispersión normal (*N*-dispersión) de tres fonones, que incluye los procesos de absorción que dan lugar a un fonón con la energía combinada de dos fonones incidentes a uno emitido en que la energía de un fonón incidente se divide entre dos fonones, ambos casos se muestran en la Figura 16. La conservación de energía en los procesos de absorción y emisión se cumple por las distribuciones delta de Dirac.



Figura 16. Procesos de dispersión de tres fonones. a) Proceso de absorción, b) Procesos de emisión.

Para resolver la ecuación de transporte de Boltzmann (BTE, por sus siglas en inglés), se utilizaron dos aproximaciones: RTA y el método de convergencia. El método de convergencia también llamado método iterativo consisten en tomar como “cero” el tiempo de relajación en la BTE y la itera *n*-veces hasta converger. La aproximación al tiempo de relajación toma en cuenta los tres procesos de dispersión mencionados anteriormente por lo tanto requiere de más tiempo de cálculo.

Para ambas aproximaciones se requieren las constantes de fuerza armónicas de segundo orden y las constantes inarmónicas de tercer orden.

Las constantes de fuerza experimentan un cambio de como máximo $1 \times 10^{-8} \%$ y por lo tanto son suficientemente convergentes incluso con sólo un muestreo de punto gamma, aunque se tomaron en cuenta más puntos de alta simetría. Esto se considera en el tamaño de la celda unitaria del TiO_2 que crece considerablemente cuando se utiliza una supercelda. Este volumen en el espacio real reduce considerablemente el volumen del espacio recíproco. Cuando el espacio

recíproco es suficientemente pequeño, los muestreos en los puntos de alta simetría usados son suficientes en la zona de Brillouin para nuestros propósitos.

El mismo principio se aplica al cálculo de la constante de fuerza inarmónica. Para el cálculo inarmónico se comparó el efecto de incrementar las interacciones atómicas vecinas más cercanas de 2, 3 y 4 vecinos, no se encontraron cambios significativos en la conductividad térmica final por lo que la conductividad térmica reportada en este trabajo para rutilo y anatasa fue con la interacción a 3 vecinos.

El algoritmo para resolver el BTE no es fácilmente paralelizable y se descompone con respecto al tamaño de los puntos k de muestreo en la zona de Brillouin, $12 \times 12 \times 12$ son puntos convergentes a la ecuación y suficientes para evaluar en rutilo y anatasa.

La conductividad térmica, κ , del TiO_2 en fase rutilo y anatasa se caracterizó por sus componentes en el plano (x, y, z) , (véase la Tabla 13 y 14). La anisotropía entre los dos componentes proporciona otro grado de libertad, la conductividad térmica $\left(\frac{W}{m \cdot K}\right)$ en función de la temperatura (K) tanto en la aproximación iterativa como en el tiempo de relajación (RTA) en el eje cartesiano x , se muestran en las Figuras 17 y 18, respectivamente. Con el método RTA la conductividad térmica en eje transversal (x, y) a 300K del rutilo es $1.5149 \frac{W}{m \cdot K}$ y la de la anatasa es $10.483 \frac{W}{m \cdot K}$. Con el método iterativo la conductividad térmica de la anatasa es $12.68 \frac{W}{m \cdot K}$ y la del rutilo es $1.9 \frac{W}{m \cdot K}$, por lo que se observa que con el método iterativo el valor de la conductividad (κ) en ambas fases es mayor.

Tabla 13. Conductividad térmica en el eje cartesiano y anisotropía, con el método RTA

TiO_2	Conductividad, eje x , $\kappa \left(\frac{W}{m \cdot K}\right)$	Conductividad, eje y , $\kappa \left(\frac{W}{m \cdot K}\right)$	Conductividad, eje z , $\kappa \left(\frac{W}{m \cdot K}\right)$	% Anisotropía $\left(\frac{W}{m \cdot K}\right)$
Rutilo	15.05	15.05	21.96	46
Anatasa	10.48	10.48	6.006	74

Tabla 14. Conductividad térmica en el eje cartesiano y anisotropía, con el método iterativo

TiO₂	Conductividad, eje x, $\kappa \left(\frac{W}{m \cdot K} \right)$	Conductividad, eje y, $\kappa \left(\frac{W}{m \cdot K} \right)$	Conductividad, eje z, $\kappa \left(\frac{W}{m \cdot K} \right)$	% Anisotropía $\left(\frac{W}{m \cdot K} \right)$
Rutilo	19.08	19.08	27.89	46
Anatasa	12.68	12.68	6.98	82

La anisotropía en ambos casos fue caracterizada por la diferencia entre los valores en plano z, y en plano transversal (x, y), cabe mencionar que proporciona otro grado de libertad para comprobar la precisión de la conductividad térmica calculada comparada con valores experimentales. La diferencia de los valores de la conductividad térmica en el plano (x, y, z) se le atribuye a la estructura atómica y molecular que cada fase del TiO₂ presenta.

El porcentaje de anisotropía obtenido para el rutilo con ambos métodos, RTA e iterativo, es del 46% el cual está muy cercano al valor experimental que es del 44% (58). Sin embargo, para la anatasa no se encontraron valores experimentales en el plano vertical (z), en el plano transversal la conductividad térmica tiene un valor de $1 \frac{W}{m \cdot K}$ a 300 K (59), en comparación con los valores que se obtuvieron en este trabajo este valor está muy por debajo, cabe mencionar que el valor experimental se obtuvo caracterizando material policristalino, que presenta defectos de partícula, impurezas, etc., mismos que impiden que la conductividad térmica se propague de manera ideal y que su valor se vea afectado de manera negativa.

La conductividad térmica total $\left(\frac{W}{m \cdot K} \right)$ se caracterizó considerando los valores en el plano (x, y, z), es decir, se consideraron todos los valores en las direcciones x, y, z y se obtuvo la media aritmética.

La conductividad térmica total $\left(\frac{W}{m \cdot K} \right)$ en función de la temperatura (K) con la aproximación iterativa y el tiempo de relajación (RTA) se muestran en las Figuras 19 y 20, respectivamente.

Con el método RTA la conductividad térmica a 300 K del rutilo es $0.58 \frac{W}{m \cdot K}$ y de la anatasa es $3.0 \frac{W}{m \cdot K}$. Con el método iterativo la conductividad térmica de la anatasa es $3.59 \frac{W}{m \cdot K}$ y la del rutilo es $0.73 \frac{W}{m \cdot K}$, por lo que se observa que con el método iterativo el valor de la conductividad en ambas fases es mayor.

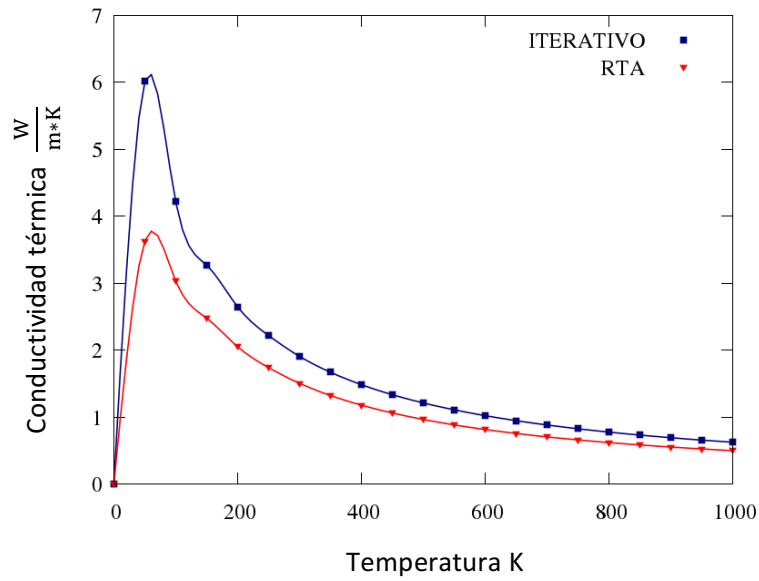


Figura 17. Temperatura (K) *versus* conductividad térmica ($\frac{W}{m \cdot K}$) con RTA y método iterativo del TiO_2 fase rutilo, en el eje transversal (x, y).

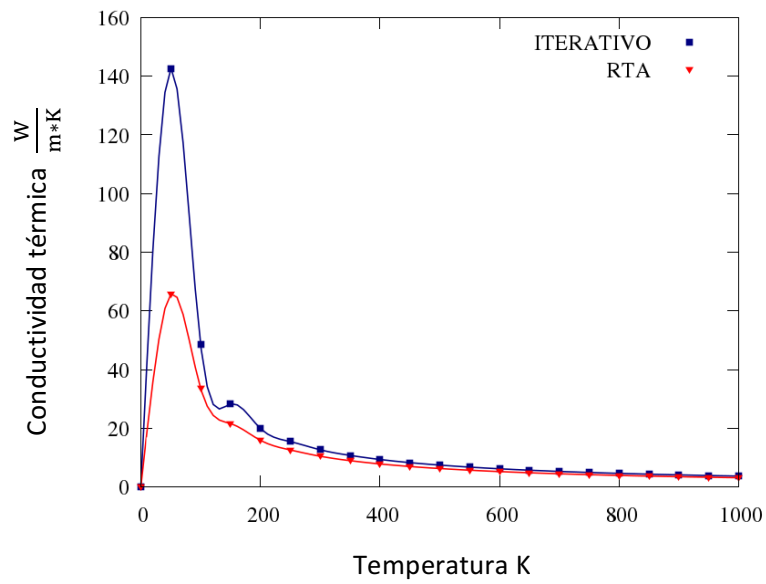


Figura 18. Temperatura (K) *versus* conductividad térmica ($\frac{W}{m \cdot K}$) con RTA y método iterativo del TiO_2 fase anatasa, en el eje transversal (x, y).

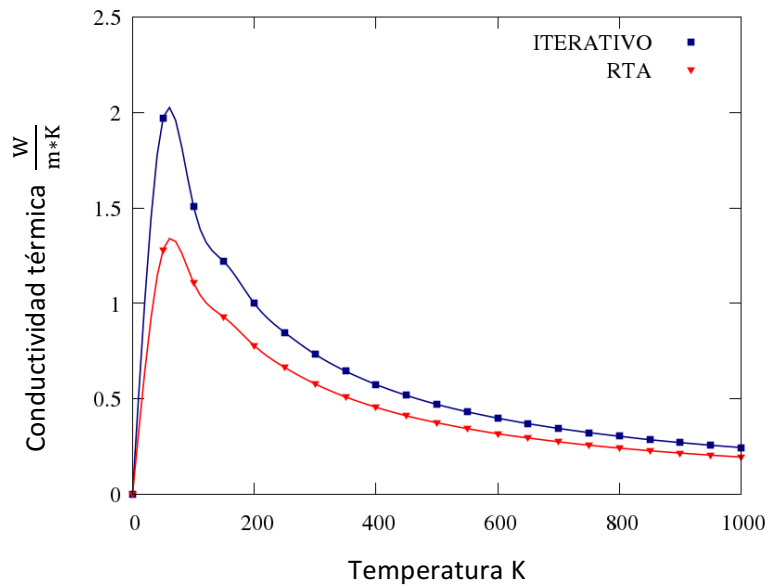


Figura 19. Temperatura (K) *versus* conductividad térmica $\left(\frac{W}{m \cdot K}\right)$ con RTA y método iterativo del TiO_2 fase rutilo, considerando los valores del plano (x, y, z) .

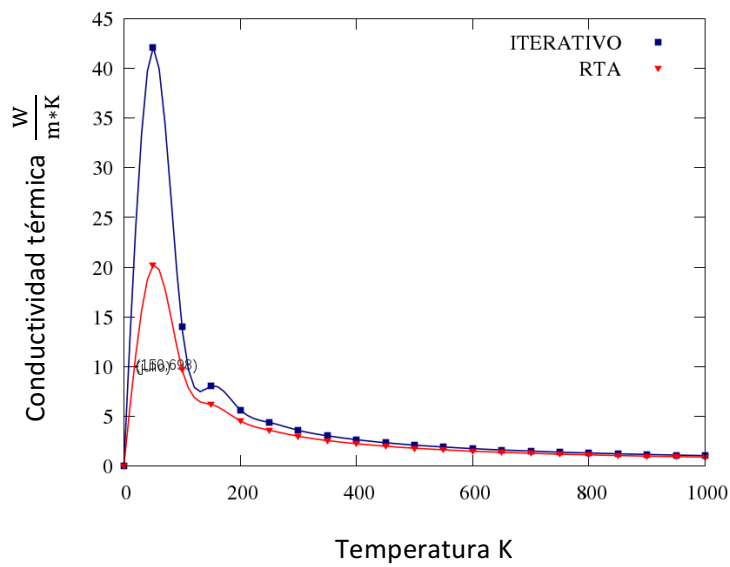


Figura 20. Temperatura (K) *versus* conductividad térmica $\left(\frac{W}{m \cdot K}\right)$ con RTA y método iterativo del TiO_2 fase anatasa, considerando los valores del plano (x, y, z) .

8. Conclusiones

En este trabajo se optimizaron los parámetros de red del TiO_2 en fase anatasa y rutilo usando las aproximaciones PBE y LDA.

El volumen óptimo del TiO_2 anatasa calculado con PBE es 70.310 \AA^3 . Este volumen calculado es mayor al obtenido con LDA, 66.535 \AA^3 , el cual está cercano al valor experimental de 68.1253 \AA^3 ; en general, la aproximación de la densidad local genera estructuras geométricas en buen acuerdo con los resultados experimentales. En tanto que para el TiO_2 rutilo, la funcional PBE produce un volumen de 64.150 \AA^3 , ligeramente mayor que el calculado con LDA de 60.692 \AA^3 ; ambos resultados coinciden con el valor experimental, 62.422 \AA^3 .

El módulo de volumen del TiO_2 en fase rutilo es mayor que el de la fase anatasa. Ambos casos, se muestran a continuación: para el rutilo con LDA es 240.792 GPa , y con PBE es 201.145 GPa , mientras para la anatasa con LDA es 189.404 GPa , y con el PBE es 171.924 GPa . Por lo que el rutilo requiere mayor presión que la anatasa para modificar el volumen.

Se utilizaron las celdas primitivas optimizadas con LDA para generar las celdas unitarias debido a que éstas fueron menos sensibles al obtener las dispersiones fonónicas que las obtenidas con el PBE, para los cálculos más complejos.

Se generaron diferentes tamaños de superceldas: para anatasa se construyó una de $3 \times 3 \times 1$ que contiene 108 átomos y para el rutilo de $2 \times 2 \times 2$ con 48 átomos. En ambos casos, los tamaños de supercelda generados mostraron estabilidad al comportamiento fonónico.

Con Phonopy se calculó la densidad de estados y la dispersión fonónica, se utilizaron superceldas con estructuras optimizadas con LDA y PBE, en ambos casos se obtuvieron fonones ópticos y acústicos. Adicionalmente se incluyó la interacción dipolo-dipolo la cual induce vibraciones debido a que el material es polar. Conforme a las densidades parciales calculadas, el O (átomo ligero) domina a altas frecuencias y las bajas frecuencias se le atribuyen al átomo de Ti (átomo pesado).

Para ambas estructuras, la velocidad del sonido en el material depende de las características del medio. El modo longitudinal es mayor debido a que presentan la constante elástica C_{33} mayor

con respecto a las demás constantes elásticas. A mayor constante de elasticidad, la velocidad aumenta dado que hay más libertad de movimiento en el material. La velocidad media del sonido en el rutilo es de 5729.38 m/s, mayor que de la anatasa de 4189.71 m/s.

La temperatura de Debye, θ_D , es proporcional a la velocidad media del sonido, es decir, entre mayor sea el valor de la velocidad media, mayor es la temperatura de Debye. El rutilo tiene una θ_D de 626.332 K mayor que la anatasa de 548.016 K. Así mismo, la temperatura de Debye es proporcional a la frecuencia de Debye, que es la máxima frecuencia de vibración de un cristal, por lo que a mayor temperatura de Debye mayor es valor de la frecuencia de Debye.

Los valores obtenidos de la conductividad térmica (κ) del TiO_2 fase anatasa y rutilo, utilizando la ecuación de Klemens-Callaway, para el rutilo es de $4.7 \frac{W}{m \cdot K}$, y para la anatasa de $0.001 \frac{W}{m \cdot K}$, por lo que el rutilo presenta una mayor conductividad térmica respecto a la anatasa. Estos valores se obtuvieron haciendo un ajuste a la ecuación, utilizando dos datos experimentales de la conductividad (κ) vs temperatura (T), respectivamente.

Finalmente, para la ecuación de Boltzmann, la conductividad térmica del TiO_2 en fase rutilo y anatasa se obtuvo utilizando dos aproximaciones: RTA y el método iterativo.

Se caracterizó la conductividad térmica, κ , en los ejes del plano transversal (x, y) y vertical (z). La conductividad térmica con el método RTA en el eje transversal para rutilo es de $15.05 \frac{W}{m \cdot K}$ y para la anatasa es de $10.48 \frac{W}{m \cdot K}$. La conductividad térmica en el eje vertical para el rutilo es de $21.96 \frac{W}{m \cdot K}$ y para la anatasa es de $6.006 \frac{W}{m \cdot K}$. La conductividad térmica con el método iterativo en el eje transversal para rutilo es de $19.08 \frac{W}{m \cdot K}$ y para la anatasa es de $12.68 \frac{W}{m \cdot K}$. La conductividad térmica en el eje vertical para el rutilo es de $27.89 \frac{W}{m \cdot K}$ y para la anatasa es de $6.98 \frac{W}{m \cdot K}$. Con ambos métodos, para el rutilo la conductividad térmica en el eje vertical es mayor que la conductividad en el eje transversal, esto se le atribuye a la estructura atómica y molecular que ésta fase presenta.

La anisotropía en el TiO_2 se caracterizó haciendo una diferencia del valor de la conductividad térmica en el eje transversal y el eje vertical. Para el rutilo con el método iterativo, la anisotropía

es de $8.81 \frac{W}{m \cdot K}$ y con RTA es de $6.91 \frac{W}{m \cdot K}$, en ambos casos se tiene un porcentaje del 46% mismo que es muy cercano al valor experimental de 44% (58). Para anatasa, la anisotropía con el método iterativo es de $5.7 \frac{W}{m \cdot K}$ y con RTA es de $4.47 \frac{W}{m \cdot K}$. Por lo que la anisotropía con el método iterativo es mayor a la calculada con RTA. La anatasa conduce mejor en todas direcciones que el rutilo.

La conductividad térmica total se caracterizó considerando los ejes del plano cartesiano (x, y, z), con el método RTA la conductividad térmica a 300 K del rutilo es $0.58 \frac{W}{m \cdot K}$ y de la anatasa es $3.0 \frac{W}{m \cdot K}$. Con el método iterativo la conductividad térmica del rutilo es $0.73 \frac{W}{m \cdot K}$ y de la anatasa es $3.59 \frac{W}{m \cdot K}$, por lo que se observa que con el método iterativo el valor de la conductividad en ambas faces es mayor. Adicionalmente y en acuerdo con los datos obtenidos, la anatasa es mejor conductora que el rutilo. Comparando con datos experimentales, los valores obtenidos para la anatasa se aproximan más al valor experimental ($8.5 \frac{W}{m \cdot K}$) que los datos obtenidos del rutilo (valor experimental de la conductividad térmica del rutilo $6.53 \frac{W}{m \cdot K}$).

Los resultados obtenidos con la ecuación de Boltzmann son más confiables que los valores obtenidos con el ajuste a la ecuación de Klemens-Callaway debido a que para ajustar la ecuación se requieren dos puntos experimentales, a diferencia de la ecuación de Boltzmann que sólo requiere una buena geometría para cada sistema y las constantes de fuerza de segundo y tercer orden, por lo que su poder predictivo es superior.

Apéndices

Apéndice A. Teoría de la Perturbación de los Funcionales de la Densidad

Entre las propiedades físicas se encuentran las que dependen de una respuesta del sistema a algún tipo de perturbación. Entre ellos, los fonones, las intensidades Raman y la absorción de infrarrojos. La Teoría de la Perturbación de los Funcionales de la Densidad (DFPT, por sus siglas en inglés), es una técnica teórica particularmente potente y flexible que permite el cálculo de dichas propiedades en el marco funcional de la densidad, lo que facilita una comprensión de los mecanismos de la mecánica cuántica microscópicas detrás de tales procesos, asimismo, proporciona un campo riguroso para desarrollos teóricos. Las respuestas del sistema a las perturbaciones externas se pueden calcular usando DFT con la adición de un cierto potencial perturbador. Sin embargo, estos métodos implican la obtención de la respuesta del sistema a través de una serie de cálculos de energía de un solo punto, se realiza a distintas fuerzas de la perturbación externa. Entre sus desventajas, se encuentra que no pueden utilizarse fácilmente para calcular la respuesta de los sistemas cristalinos a las perturbaciones del campo eléctrico. La DFPT, es utilizada para derivar las ecuaciones que permiten el cálculo de las respuestas de fonones y de campo eléctrico en el interior de los materiales cristalinos.

El cálculo de las propiedades vibratorias de los materiales de su estructura electrónica es un objetivo importante para el modelado de materiales. Principalmente las propiedades físicas de los materiales dependen de su comportamiento dinámico, entre ellos: el calentamiento específico, la expansión térmica y la conducción de calor. Los fenómenos relacionados con la interacción electrón-fonón, como: la resistividad de los metales, la superconductividad y la dependencia de la temperatura de los espectros ópticos.

Además, la espectroscopia vibratoria es una herramienta muy importante para la caracterización de materiales. Las frecuencias vibratorias se miden de forma precisa, principalmente mediante espectroscopia infrarroja y Raman, así como, dispersión inelástica de neutrones. Cálculos precisos de las frecuencias y patrones de desplazamiento pueden producir una gran cantidad de información sobre la estructura atómica y electrónica de los materiales.

En la aproximación de Born-Oppenheimer, el movimiento nuclear es determinado por el hamiltoniano nuclear H :

$$H = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \frac{\partial^2}{\partial R_I^2} + E(\{R\}) ; \quad (\text{A.1})$$

Los términos representan:

R_I : es la coordenada del núcleo I

M_I : es su masa

$\{R\}$: es el conjunto de todas las coordenadas nucleares

$E(\{R\})$: es la energía del estado fundamental del Hamiltoniano.

Además, existe la relación H_R en la que la energía de un sistema de N electrones interactivos se mueven en el campo de núcleos fijos con coordenadas $\{R\}$, talque:

$$H_R = - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial R_i^2} + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{i,I} v_1(r_i - R_i) + E_N(\{R\}) , \quad (\text{A.2})$$

Donde:

r_i : es la coordenada del electrón i

m : es la masa del electrón

e : es la carga del electrón

$E_N(\{R\})$: es la energía electrostática nuclear, descrita como:

$$E_N(\{R\}) = \frac{e^2}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{R_I - R_J} , \quad (\text{A.3})$$

siendo Z_i la carga del i -ésimo núcleo, y v_1 es la interacción Coulomb-electrón-núcleo: $v_I(r) = -Z_i \frac{e^2}{r}$. En un esquema pseudopotencial se piensa que cada núcleo se agrupa junto con sus propios electrones centrales en un ion congelado que interactúa con los electrones de valencia a través de un pseudopotencial liso, $v_I(r)$.

La geometría de equilibrio del sistema está determinada por la condición de que las fuerzas que actúan sobre todos los núcleos desaparecen. Las fuerzas F_I se pueden calcular aplicando el teorema de Hellmann-Feynman del Hamiltoniano Born-Oppenheimer $H\{R\}$:

$$F_I \equiv - \frac{\partial E(\{R\})}{\partial R_I} = - \left\langle \Psi_{\{R\}} \left| \frac{\partial H_R}{\partial R_I} \right| \Psi_{\{R\}} \right\rangle, \quad (\text{A.4})$$

donde $\{R\}$ (r, r_2, \dots, r_N) es la función de onda del estado fundamental del Hamiltoniano electrónico, $H\{R\}$. La ecuación (A.4) se puede reescribir como:

$$F_I = - \int n(r) \frac{\partial v_1(r_i - R_i)}{\partial R_I} dr - \frac{\partial E_N(\{R\})}{\partial R_I}, \quad (\text{A.5})$$

$n(r)$ representa la densidad de carga de electrones para la configuración nuclear $\{R\}$:

$$n(r) = N \int |\Psi_{\{R\}}(r, r_2, \dots, r_N)|^2. \quad (\text{A.6})$$

Para un sistema cercano a su geometría de equilibrio, se aplica la aproximación armónica y el hamiltoniano nuclear de la ecuación A.1 reduce el hamiltoniano de un sistema de osciladores armónicos independientes, llamados modos normales. Las frecuencias de modo normal, ω , y los patrones de desplazamiento, U_I^α para la α parte cartesiana del átomo I , se determinan mediante la ecuación:

$$\sum_{J,B} \left(C_{IJ}^{\alpha\beta} - M_I \omega^2 \delta_{IJ} \delta_{\alpha\beta} \right) U_I^\alpha = 0, \quad (\text{A.7})$$

donde $C_{IJ}^{\alpha\beta}$ es la matriz de constantes de fuerza interatómicas (CFI):

$$C_{IJ}^{\alpha\beta} \equiv \frac{\partial^2 E(\{R\})}{\partial R_I^\alpha \partial R_J^\beta} = \frac{\partial F_I^\alpha}{\partial R_J^\beta}. \quad (\text{A.8})$$

Para calcular las CFI se pueden utilizar diversos modelos dinámicos, basados en potenciales interatómicos empíricos o semi-empíricos. En la mayoría de los casos, los parámetros del modelo se obtienen a partir de un ajuste a algunos datos experimentales conocidos, tales como un conjunto de frecuencias. Aunque son simples y a menudo eficaces, tales enfoques tienden a tener un poder predictivo limitado más allá de la gama de casos incluidos en el procedimiento de ajuste.

A menudo es deseable recurrir a métodos como la DFT, que tienen un poder predictivo mucho mejor incluso en ausencia de cualquier aporte experimental.

Una expresión explícita para la CIF puede obtenerse diferenciando las fuerzas con respecto a las coordenadas nucleares, como en la ecuación A.8:

$$\frac{\partial^2 E(\{R\})}{\partial R_I \partial R_I} = \int \frac{\partial n(r)}{\partial R_I} \frac{\partial V_{\{R\}}(r)}{\partial R_I} dr + \delta_{IJ} \int n(r) \frac{\partial^2 V_{\{R\}}(r)}{\partial R_I \partial R_I} dr + \frac{\partial^2 E_N(\{R\})}{\partial R_I \partial R_I}. \quad (\text{A.9})$$

Este cálculo requiere el conocimiento de la densidad de carga del estado fundamental, $n(r)$, y de su respuesta lineal a una distorsión de la geometría nuclear $\frac{\partial n(r)}{\partial R_I}$.

La respuesta lineal de la densidad de carga puede evaluarse como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial n(r)}{\partial R_I} = 4Re \sum_{n=1}^{N/2} \Psi_n^*(r) \frac{\Psi_n(r)}{\partial R_I}. \quad (\text{A.10})$$

Siempre que el hamiltoniano no perturbado sea invariante en el tiempo inverso, las funciones propias son reales y ocurren en pares conjugados, de manera que sólo la parte real en la ecuación anterior puede ser eliminada. Las derivadas de los orbitales $\frac{\partial \Psi_n(r)}{\partial R_I}$, se obtienen a partir de la siguiente ecuación linealizada:

$$(H_{SCF} - \varepsilon_n) \frac{\partial \Psi_n(r)}{\partial R_I} = - \left(\frac{\partial V_{SCF}(r)}{\partial R_I} - \frac{\partial \varepsilon_n}{\partial R_I} \right) \Psi_n(r), \quad (\text{A.11})$$

donde

$$\frac{\partial V_{SCF}(r)}{\partial R_I} = \frac{\partial V_{\{R\}}(r)}{\partial R_I} + e^2 \int \frac{1}{|r-r'|} \frac{\partial n(r')}{\partial R_I} dr' + \int \frac{\delta v_{xc}(r)}{\delta n(r')} \frac{\partial n(r')}{\partial R_I} dr', \quad (\text{A.12})$$

es la derivada de primer orden del potencial auto-consistente, y

$$\frac{\partial \varepsilon_n}{\partial R_I} = \left\langle \Psi_n \left| \frac{\partial V_{SCF}}{\partial R_I} \right| \Psi_n \right\rangle. \quad (\text{A.13})$$

La ecuación A.12 se resuelve hasta que se consiga la auto-consistencia. Sólo se necesita el conocimiento de los estados ocupados del sistema para construir el lado derecho de la ecuación,

y para la eficiencia iterativa para la solución del sistema lineal se pueden utilizar algoritmos, como el gradiente conjugado o los métodos residuales mínimos. Métodos similares se conocen en la literatura de química cuántica, bajo el nombre del método de Hartree-Fock acoplado para la aproximación Hartree-Fock.

La conexión con la teoría estándar de perturbación de primer orden (respuesta lineal) se puede establecer expresando la siguiente ecuación como una suma sobre el espectro del hamiltoniano no perturbado:

$$\frac{\partial \Psi_n(r)}{\partial R_I} = \sum_{m \neq n} \Psi_m(r) \frac{1}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} \left\langle \Psi_m \left| \frac{\partial V_{SCF}}{\partial R_I} \right| \Psi_n \right\rangle, \quad (\text{A.14})$$

corriendo sobre todos los estados del sistema, ocupados y vacíos. Usando la ecuación A.14, la respuesta lineal de densidad de carga de electrones como se muestra en la ecuación A.10, se puede reescribir de la siguiente manera:

$$\frac{\partial \Psi_n(r)}{\partial R_I} = 4 \sum_{n=1}^{N/2} \sum_{m \neq n} \Psi_n^*(r) \Psi_m(r) \frac{1}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} \left\langle \Psi_m \left| \frac{\partial V_{SCF}}{\partial R_I} \right| \Psi_n \right\rangle, \quad (\text{A.15})$$

Estas ecuaciones muestran que las contribuciones a la respuesta de la densidad de electrones procedentes de productos de estados ocupados se anulan entre sí. Como consecuencia, en la ecuación A.11 se puede suponer que los derivados $\frac{\partial \Psi_n(r)}{\partial R_I}$ son ortogonales para los estados ocupados. El conjunto de $N/2$ sistemas lineales auto-consistentes se reescribe en un solo sistema lineal para todas las derivadas $N/2 \frac{\partial \Psi_n(r)}{\partial R_I}$

$$(H_{SCF} - \varepsilon_n) \frac{\partial \Psi_n(r)}{\partial R_I} + \sum_{m=1}^{N/2} \left(K_{nm} \frac{\partial \Psi_n(r)}{\partial R_I} \right) (r) = - \frac{\partial V_{\{R\}}(r)}{\partial R_I} \Psi_n(r), \quad (\text{A.16})$$

bajo las restricciones de ortogonalidad:

$$\left\langle \Psi_n \left| \frac{\partial \Psi_n}{\partial R_I} \right\rangle = 0, \quad (\text{A.17})$$

el operador no local K_{nm} se define como:

$$\left(K_{nm} \frac{\partial \Psi_m}{\partial R_I} \right) (r) = 4 \int \Psi_m(r') \left(\frac{e^2}{|r-r'|} + \frac{\delta v_{xc}(r)}{\delta n(r')} \right) \Psi_m^*(r') \frac{\partial \Psi_m}{\partial R_I}(r') dr', \quad (\text{A.18})$$

La misma expresión puede derivarse de un principio variacional. La energía funcional se escribe en función del potencial perturbador y de los orbitales perturbados:

$$V^{(u_I)} \cong V_{\{R\}}(r) + u_I \frac{\partial V_{\{R\}}(r)}{\partial R_I}, \quad \Psi_m^{u_I} \cong \Psi_n(r) + u_I \frac{\partial \Psi_n(r)}{\partial R_I}, \quad (\text{A.19})$$

se expandió hasta el segundo orden en la intensidad de la perturbación u_I . El primer término da las fuerzas Hellmann-Feynman. El segundo es un funcional cuadrático $\frac{\partial \Psi_n(r)}{\partial R_I}$. Este enfoque constituye la base de TPDF variacional, en el que todas las CFI se expresan como mínimos de funcionales. El sistema lineal de la ecuación A.14 se puede resolver directamente con métodos iterativos, dando una solución que es perfectamente equivalente a la solución auto-consistente de los sistemas lineales más pequeños de la ecuación A.11. La elección entre los dos enfoques es, una cuestión de estrategia computacional.

A.1 Modos del fonón en redes cristalinas

En los sólidos, la posición del átomo I se describe:

$$R_I = R + \tau_s = l_1 a_1 + l_2 a_2 + l_3 a_3 + \tau_s, \quad (\text{A.20})$$

donde R es la posición de la primera unidad de celda en la Red de Bravais y s es la posición de equilibrio del átomo de la celda unitaria. R_I se expresa como una suma de los tres vectores de traslación a_1, a_2, a_3 con coeficientes enteros l_1, l_2, l_3 . Los estados electrónicos se clasifican por un vector de onda k y un índice de banda v :

$$\Psi_n(r) = \Psi_{n,k}(r); \quad \Psi_{v,k}(r + R_l) = e^{ik \cdot R_l} \Psi_{n,k}(r) \quad \forall l, \quad (\text{A.21})$$

Donde, k está en la primera zona de Brillouin, tal que la celda unitaria de la red recíproca definida como el conjunto de todos los vectores $\{G\}$ tal que $G_l \cdot R_m = 2\pi n$, siendo n un número entero.

Los modos normales en los cristales, fonones, también se clasifican por un vector de onda q y un índice de modo v . Además, las frecuencias de los fonones $\omega(q)$, y los patrones de desplazamiento $U_s^\alpha(q)$, son determinados por la ecuación:

$$\sum_{t,\beta} \left(\check{C}_{st}^{\alpha\beta}(q) - M_s \omega^2(q) \delta_{st} \delta_{\alpha\beta} \right) U_s^\alpha(q) = 0 , \quad (\text{A.22})$$

El termino $\check{C}_{st}^{\alpha\beta}(q)$ representa la matriz dinámica que es la transformada de Fourier de las CFI del espacio real, de la siguiente manera:

$$\check{C}_{st}^{\alpha\beta}(q) = \sum_l e^{-iq \cdot R_l} \check{C}_{st}^{\alpha\beta}(R_l) , \quad (\text{A.23})$$

los últimos se definen como:

$$\check{C}_{st}^{\alpha\beta}(l, m) \equiv \frac{\partial^2 E}{\partial u_s^\alpha(l) \partial u_t^\beta(m)} = \check{C}_{st}^{\alpha\beta}(R_l - R_m) , \quad (\text{A.24})$$

El termino $u_s(l)$ es la desviación de la posición de equilibrio de los átomos s en la l ésima celda unitaria:

$$R_l = R_l + \tau_s + u_s(l) . \quad (\text{A.25})$$

Debido a la invariancia traslacional, las CFI del espacio real la ecuación A.24 dependen de l y m sólo a través de la diferencia $R_l - R_m$. Las derivadas para todos los átomos son $u_s(l) = 0$. En el cálculo directo de tales derivadas en un sistema periódico infinito no es posible, ya que el desplazamiento de un solo átomo rompería la simetría traslacional del sistema.

Los elementos de la matriz dinámica se muestran en la ecuación A.23, y pueden escribirse como la segunda derivada de la energía con respecto a una distorsión de la red del vector de onda q :

$$\check{C}_{st}^{\alpha\beta}(q) = \frac{1}{N_c} \frac{\partial^2}{\partial u_s^{\alpha}(q) \partial u_t^{\beta}(q)} . \quad (\text{A.26})$$

El término N_c es el número de celdas unitarias en el cristal, y u_s es la amplitud de la distorsión de la red:

$$u_s(l) = u_s(q) e^{-iq \cdot R_l} . \quad (\text{A.27})$$

En los fonones congelados, el cálculo de la matriz dinámica en un punto genérico de la zona de Brillouin presenta una dificultad adicional en el cristal como una pequeña distorsión, la ecuación (A.27) pierde periodicidad a menos que $q = 0$. Como consecuencia, la celda unitaria se

agrandada, conocida como supercelda y es requerida para el cálculo de CFI en cualquier $\mathbf{q} \neq 0$. La supercelda adecuada para una perturbación del vector de onda \mathbf{q} debe ser lo suficientemente grande para acomodar \mathbf{q} como uno de los vectores de la red recíproca. El método del fonón congelado se limita a distorsiones de red que no aumentan el tamaño de celda unitaria en más de un factor pequeño, o a fonones periódicos ($\mathbf{q} = 0$).

La matriz dinámica de la ecuación A.26, se puede descomponer en una contribución electrónica y una iónica:

$$\check{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = ele\check{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) + \text{i3n}\check{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}), \quad (\text{A.28})$$

donde:

$$ele\check{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \frac{1}{N_c} \left[\int \left(\frac{\partial n(r)}{\partial u_s^\alpha(\mathbf{q})} \right)^* \frac{\partial V_{\{\mathbf{R}\}}(r)}{\partial u_s^\beta(\mathbf{q})} dr + \delta_{st} \int n(r) \frac{\partial^2 V_{\{\mathbf{R}\}}(r)}{\partial u_s^{\alpha*}(\mathbf{q}=0) \partial u_s^\beta(\mathbf{q}=0)} dr \right]. \quad (\text{A.29})$$

El primer término de la ecuación A.28 es el término electrónico, depende de la respuesta lineal de densidad de carga a la distorsión de red de la ecuación A.27, correspondiente a un potencial perturbador caracterizado por un solo vector de onda \mathbf{q} :

$$\frac{\partial V_{\{\mathbf{R}\}}(r)}{\partial u_s(\mathbf{q})} = - \sum_l \frac{\partial u_s(r - \mathbf{R}_l - \tau_s)}{\partial r} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_l}. \quad (\text{A.30})$$

Una ventaja de TPDF con respecto a la técnica del fonón congelado es que la respuesta lineal a una perturbación monocromática es también monocromática con el mismo vector de onda \mathbf{q} . Esta es una consecuencia de la linealidad de las ecuaciones TPDF con respecto al potencial perturbador.

El cálculo de la matriz dinámica puede realizarse para cualquier vector \mathbf{q} sin introducir superceldas: la dependencia de \mathbf{q} factores hacia fuera y todos los cálculos pueden realizarse en las funciones de red periódica. Las CFI de espacio real se pueden obtener a través de transformadas de Fourier discretas. Para ello, las matrices dinámicas se calculan primero sobre una red uniforme de \mathbf{q} -vectores en la zona de Brillouin:

$$\mathbf{R}_{l_1, l_2, l_3} = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3. \quad (\text{A.31})$$

Una vez hecho esto, las CFI así obtenidas pueden usarse para calcular a través de matrices dinámicas (inversas) de transformada de Fourier en cualquier vector \mathbf{q} no incluido en la red original de espacio recíproco. Este procedimiento se conoce como interpolación de Fourier. El número de cálculos de matriz dinámica se relaciona con el rango de las CFI en el espacio real: la red debe ser lo suficientemente grande como para dar valores insignificantes para las CFI en el espacio real (60).

Apéndice B: Modelo de Debye

La relación intrínseca en las microestructuras, entre la κ y la temperatura, la estudió Debye en el año 1912, de la cual propuso una explicación. Para un contorno periódico de N^3 celdas primitivas dentro de un cubo de arista L , el volumen en el espacio recíproco es:

$$\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = \frac{8\pi^3}{V}. \quad (\text{B.1})$$

El número total de modos (N) con un vector de onda menor que K se encuentran dentro de una esfera de radio K .

$$N = \frac{\left(\frac{4}{3}\pi K^3\right)}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3}. \quad (\text{B.2})$$

En el método de aproximación de Debye, la velocidad del sonido es tomada como constante para cada tipo de polarización, como en el caso de un continuo elástico. La relación de dispersión se escribe, como:

$$\omega = vK, \quad (\text{B.3})$$

para cada tipo de polarización.

Se determina una frecuencia de corte ω_D mediante la siguiente ecuación:

$$K_D = \frac{\omega_D}{v} = \left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right)^{\frac{1}{3}}. \quad (\text{B.4})$$

La densidad de estados para cada polarización es:

$$D(\omega) = \frac{dN}{d\omega} = \frac{VK^2}{2\pi^2} \frac{dK}{d\omega}, \quad (\text{B.5})$$

en consecuencia, la densidad de estados es:

$$D(\omega) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2v^3}, \quad (\text{B.6})$$

En el modelo de Debye no se permite ningún tipo de modo de vector de onda mayor que K_D . De manera que el número de modos con $K \leq K_D$, consume totalmente el número de grados de libertad de una red monoatómica.

Para calcular la energía térmica se utiliza la siguiente ecuación:

$$U = \int d\omega D(\omega) \langle n(\omega) \rangle \hbar\omega, \quad (\text{B.7})$$

tal que $\langle n(\omega) \rangle$ representa el promedio en el equilibrio térmico, dado por la función de distribución de Planck:

$$\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{K_B T}\right) - 1 \right)^{-1}, \quad (\text{B.8})$$

De tal manera que, usando las ecuaciones B8 y la B7, se tiene:

$$U = \int_0^{\omega_D} d\omega \left(\frac{V\omega^2}{2\pi^2v^3} \right) \left(\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1} \right). \quad (\text{B.9})$$

Para simplificar, supondremos que la velocidad de los fonones es independiente de la polarización de modo que se multiplica por el factor 3, para obtener:

$$U = \frac{3V\hbar}{2\pi^2v^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1} = \frac{3VK_B^4 T^4}{2\pi^2v^3\hbar^3} \int_0^{\omega_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1}, \quad (\text{B.10})$$

donde: $x = \frac{\hbar\omega}{\tau} = x_D \frac{\hbar\omega_D}{K_B T}$, esta expresión define a la temperatura de Debye, como:

$$\Theta = \frac{\hbar\omega_D}{K_B}. \quad (\text{B.11})$$

A bajas temperaturas:

$$\int_0^{\infty} dx x^n e^{-ax} = \frac{\Gamma(n+1)}{a^{n+1}}, \quad (\text{B.12})$$

$$\Gamma(n+1) = n!, \quad (\text{B.13})$$

entonces:

$$\left(\frac{1}{1^4} + \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} \dots \right) = \frac{\pi^4}{90}, \quad (\text{B.14})$$

La integral de la ecuación B.10, es:

$$\int_0^{\omega_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \approx \int_0^{\omega_D} dx x^3 e^{-x} \approx \Gamma(3+1) \left(\frac{1}{1^4} + \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} \dots \right) \approx 3! \frac{\pi^4}{90} \approx \frac{\pi^4}{15}. \quad (\text{B.15})$$

Por lo tanto:

$$U \approx \frac{\pi^2 V}{10 v^3 \hbar^3 K_B^4 T^4}, \quad (\text{B.16})$$

Como sabemos a partir de la ecuación B.11 que $\Theta = \frac{\hbar \omega_D}{K_B}$, sustituyendo tenemos:

$$\Theta^3 = \frac{\hbar^3}{K_B^3} \frac{6\pi^2 N v^3}{V}. \quad (\text{B.17})$$

Tal que, la energía es:

$$U \approx \frac{N}{5} K_B T \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3, \quad (\text{B.18})$$

para $T \ll \Theta$. Ahora para C_v tenemos:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \approx \frac{12\pi^4}{5} N K_B \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \approx 234 N K_B \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3, \quad (\text{B.19})$$

que es la aproximación T^3 de Debye.

Para las ecuaciones anteriores:

V : es el volumen en la celda unitaria

\hbar : es la constante de Planck

K_B : es la constante de Boltzmann

N : es el número de átomos en la celda unitaria

v : es la velocidad del sonido

Θ : es la temperatura de Debye

Además, de mantener la siguiente relación $\tau = K_B T$.

Apéndice C: Conductividad térmica mediante el ajuste a la ecuación de Klemens-Callaway

La ecuación de Boltzmann en presencia de un gradiente de temperatura se escribe, como:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -\mathbf{c} * \nabla T \frac{dN}{dT} = 0, \quad (\text{C.1})$$

donde:

N : es la función de distribución

T : es la temperatura

\mathbf{c} : es la velocidad del grupo

$\frac{\partial N}{\partial t}$: es la tasa de cambio de N debido a colisiones.

Se puede reemplazar N por N_0 que es la función de distribución de Planck. El primer término de la ecuación D.1 se aproxima de la siguiente manera:

$$\left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_0 = \frac{N(\lambda)-N}{\tau_N} + \frac{N_0-N}{\tau_u}. \quad (\text{C.2})$$

Aquí τ_N se define como en el tiempo de relajación para todos los procesos normales y τ_u como el tiempo de relajación para aquellos procesos que no conservan el momento. τ_u se obtiene añadiendo tiempos de relajación recíprocos para los procesos de N_0 .

La distribución de Planck para procesos normales, se describe como:

$$N(\lambda) = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega - \lambda^*k}{KT}\right) \right]^{-1} = N_0 + \frac{\lambda^*k}{KT} \frac{e^{\hbar\omega/KT}}{\left(e^{\hbar\omega/KT} - 1\right)^2}. \quad (C.3)$$

Redefiniendo $n_1 = N - N_0$, la ecuación de Boltzmann C.1 se puede escribir, como:

$$-\frac{\hbar\omega}{KT} = c * \nabla T \frac{e^{\hbar\omega/KT}}{\left(e^{\hbar\omega/KT} - 1\right)^2} + \frac{\lambda^*k}{\tau_N KT} \frac{e^{\hbar\omega/KT}}{\left(e^{\hbar\omega/KT} - 1\right)^2} - \left(\frac{1}{\tau_N} + \frac{1}{\tau_u}\right). \quad (C.4)$$

Además, definiendo un tiempo de relajación combinado, como:

$$\tau_c^{-1} = \frac{1}{\tau_N} + \frac{1}{\tau_u}, \quad (C.5)$$

n_1 se puede expresar de la siguiente manera:

$$n_1 = -\alpha c * \nabla T \frac{\hbar\omega}{KT^2} \frac{e^{\hbar\omega/KT}}{\left(e^{\hbar\omega/KT} - 1\right)^2}. \quad (C.6)$$

La variable $\alpha(k)$ representa el tiempo de relajación total.

Para determinar la conductividad térmica, κ , en términos de los tiempos de relajación, se utiliza:

$$\kappa = \frac{3}{(2\pi)^3} \int c^2 \cos^2 \theta \alpha(k) C_v(k) d^3k. \quad (C.7)$$

El factor 3 representa las tres ramas contribuyentes del espectro vibracional (x, y, z). Además, C_v es el calor específico del fonón, el cual se calcula de la siguiente manera:

$$C_v = \frac{\hbar^2 \omega^2}{KT^2} \frac{e^{\hbar\omega/KT}}{\left(e^{\hbar\omega/KT} - 1\right)^2}. \quad (C.8)$$

Al sustituir las ecuaciones C.5 y C.6 en C.4, se obtiene:

$$\frac{\hbar\omega}{\tau_c T} c * \nabla T + \frac{\lambda^*k}{\tau_N} = \frac{\hbar\omega}{T} c * \nabla T. \quad (C.9)$$

El valor de λ es un vector constante en la dirección del gradiente de temperatura, también, es conveniente definir un parámetro β con las dimensiones de un tiempo de relajación por:

$$\lambda = -\left(\frac{\hbar}{T}\right) \beta c^2 \nabla T . \quad (\text{C.10})$$

Puesto que $k = \frac{c\omega}{c^2}$, se tiene:

$$\lambda * k = -\left(\frac{\hbar\omega}{T}\right) \beta c * \nabla T . \quad (\text{C.10a})$$

Simplificando la ecuación C.9, se tiene:

$$\frac{\alpha}{\tau_c} - \frac{\beta}{\tau_N} = 1, \quad \alpha = \tau_c \left(1 + \frac{\beta}{\tau_N}\right) . \quad (\text{C.11})$$

Asumiendo isotropía en el material, la conductividad térmica se encuentra por:

$$\kappa = \frac{c^2}{2\pi^2} \int \tau_c \left(1 + \frac{\beta}{\tau_N}\right) C_v k^2 dk . \quad (\text{C.12})$$

El tiempo de relajación combinado aparece en la ecuación C.12 multiplicado por el factor $\left(1 + \frac{\beta}{\tau_N}\right)$, que expresa la corrección debido a la naturaleza de la distribución $N(\lambda)$.

Ahora es necesario determinar β , para esto se asume el hecho de que los procesos normales conservan el momento. La tasa de cambio del momento total del fonón debido a los procesos normales (N -dispersión) se establece igual a cero. Esto se expresa de la siguiente manera:

$$\int \left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_N \mathbf{k} d^3k = \int \frac{N(\lambda) - N}{\tau_N} \mathbf{k} d^3k = 0 , \quad (\text{C.13})$$

Al sustituir las ecuaciones C.3 y C.6 en C.13, se tiene:

$$\int \frac{e^{\hbar\omega/KT}}{\left(e^{\hbar\omega/KT} - 1\right)^2} \left[\frac{\hbar\omega}{KT^2} \alpha c \nabla T + \frac{\lambda * k}{KT} \right] \frac{k}{\tau_N} d^3k = 0 . \quad (\text{C.14})$$

Al sustituir la ecuación C.10a para los valores de $\lambda * k$ en la ecuación C.14, la nueva ecuación es:

$$\int \frac{e^{\hbar\omega/KT}}{(e^{\hbar\omega/KT}-1)^2} \frac{\hbar\omega}{KT^2} (\mathbf{c} * \nabla T)(\alpha - \beta) \frac{c\omega}{\tau_N c^2} d^3k = 0 . \quad (\text{C.15})$$

Al introducir la variable $x = \frac{\hbar\omega}{KT} = \frac{\hbar ck}{KT}$ en la ecuación C.15 conduce a que:

$$\int_0^{\Theta/T} \frac{\tau_c}{\tau_N} \frac{e^x}{(e^x-1)^2} (\alpha - \beta) \frac{x^4}{\tau_N} dx = 0 . \quad (\text{C.15a})$$

Ya que α solo es una función de la magnitud de k y Θ es la temperatura de Debye. Se puede sustituir desde la ecuación C.15a y calcular β que es independiente de α , de tal manera que:

$$\beta = \frac{\int_0^{\Theta/T} \frac{\tau_c}{\tau_N} \frac{e^x}{(e^x-1)^2} x^4 dx}{\int_0^{\Theta/T} \frac{1}{\tau_N} \left(1 - \frac{\tau_c}{\tau_N}\right) \frac{e^x}{(e^x-1)^2} x^4 dx} . \quad (\text{C.16})$$

La conductividad térmica se calcula a partir de las ecuaciones C.12 y C.16 empleando los tiempos de relajación, descritos como:

$$\tau_u^{-1} = A\omega^4 + B_1 T^3 \omega^2 + \frac{v_m}{L} , \quad (\text{C.17})$$

de tal manera que:

$A\omega^4$: es la dispersión por impurezas puntuales o isotopos

B_1 : contiene el factor de la temperatura exponencial $e^{-\Theta/aT}$

$B_1 T^3 \omega^2$: Este término incluye los procesos normales (Procesos Umklapp)

$\frac{v_m}{L}$: Esta relación representa los límites de dispersión.

C.1 Ejemplo del ajuste a la ecuación Klemens-Callaway (*Rutilo*)

1. Cálculo de la temperatura de Debye

1.1 Se nombran todas las variables y constantes a utilizar en el cálculo.

- Volumen de la celda unitaria.
- Número de Avogadro.
- Número de átomos en la celda unitaria.
- Masa molecular de la celda unitaria.

```
Volumen = 60.59825013533743*^-30;
Avogadro = 6.022*^23;
giga = 1*^9;
M = 159.7316;
RHO = (M / 1000) / (Avogadro * Volumen)
atomos = 3;
```

1.2 Cálculo de las constantes elásticas en VASP.

TOTAL ELASTIC MODULI (kBar)						
Direction	XX	YY	ZZ	XY	YZ	ZX
XX	2981.1885	2212.4863	1739.9867	-0.0000	-0.0000	0.0000
YY	2212.4863	2981.1885	1739.9867	-0.0000	0.0000	-0.0000
ZZ	1739.9867	1739.9867	5263.6760	-0.0000	-0.0000	0.0000
XY	-0.0000	-0.0000	-0.0000	2460.6628	-0.0000	0.0000
YZ	-0.0000	0.0000	-0.0000	-0.0000	1254.2985	-0.0000
ZX	0.0000	-0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1254.2985

1.3 De acuerdo al grupo espacial se obtiene la matriz de constantes elásticas y la matriz de constantes de deformación elástica.

```
"Tetragonal";
C22 = C11;
C55 = C66;
C23 = C13;
C14 = C15 = C16 = C24 = C25 = C26 = C34 = C35 = C36 = C45 = C46 = C56 = 0.0;
```

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{pmatrix};$$

```
MatrixForm[Cij]
[forma de matriz]
```

```
Sij = Inverse[Cij];
[matriz inversa]
```

- 1.4 Con las constantes elásticas y las constantes de deformación se obtienen los módulos mecánicos del rutilo: volumen isotrópico B_R y los módulos de corte G_V con la aproximación Voigt y Resuss(54).

$$\begin{aligned}
 & \text{"Bv";} \\
 & KV = \\
 & \quad \frac{1}{9} (Cij[[1, 1]] + Cij[[2, 2]] + Cij[[3, 3]] + \\
 & \quad \quad 2 (Cij[[1, 2]] + Cij[[2, 3]] + Cij[[3, 1]])); \\
 & KR = \\
 & \quad 1 / (Sij[[1, 1]] + Sij[[2, 2]] + Sij[[3, 3]] + \\
 & \quad \quad 2 (Sij[[1, 2]] + Sij[[2, 3]] + Sij[[3, 1]])); \\
 & \text{"Gv";} \\
 & GV = \\
 & \quad \frac{1}{15} ((Cij[[1, 1]] + Cij[[2, 2]] + Cij[[3, 3]]) - \\
 & \quad \quad (Cij[[1, 2]] + Cij[[2, 3]] + Cij[[3, 1]]) + \\
 & \quad \quad 3 (Cij[[4, 4]] + Cij[[5, 5]] + Cij[[6, 6]])); \\
 & GR = \\
 & \quad 15 / (4 (Sij[[1, 1]] + Sij[[2, 2]] + Sij[[3, 3]]) - \\
 & \quad \quad 4 (Sij[[1, 2]] + Sij[[2, 3]] + Sij[[3, 1]]) + \\
 & \quad \quad 3 (Sij[[4, 4]] + Sij[[5, 5]] + Sij[[6, 6]]));
 \end{aligned}$$

- 1.5 Con los módulos obtenidos se calculan los módulos de Hill(39) G_H y B_H .

$$\begin{aligned}
 & \text{"BH";} \\
 & KVRH = \frac{1}{2} (KV + KR); \\
 & \text{"GH";} \\
 & GVRH = \frac{1}{2} (GV + GR);
 \end{aligned}$$

- 1.6 Utilizando la información calculada se determinan las velocidades en el rutilo, velocidad transversal, longitudinal y media.

$$\begin{aligned}
 Vs &= \sqrt{\frac{GVRH * giga}{RHO}}; \\
 Vl &= \sqrt{\frac{(KVRH + \frac{4}{3} GVRH) * giga}{RHO}}; \\
 Vm &= \left(\frac{1}{3} \left(\frac{2}{Vs^3} + \frac{1}{Vl^3} \right) \right)^{-1/3}
 \end{aligned}$$

1.7 Finalmente se calcula la temperatura de Debye θ_D .

$$T_{\text{Debye}} = V_m \frac{h}{k} \left(\frac{3 \cdot \text{atomos}}{4 \pi} \frac{1000 \text{ Avogadro RHO}}{M} \right)^{1/3}$$

2. Ajuste de los parámetros A y B

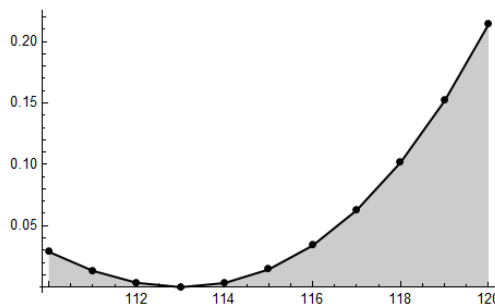
Para obtener los parámetros A y B, sólo se considera el tiempo de relajación del proceso Umklapp.

Se consideran la kappa (30K)=2.3 y kappa (90K)=0.2

2.1 Ajuste de b, se deja fijo a=157000 y se calcula el error cuadrático medio, fijando las temperaturas.

```
error =
Table[
  {b,
    ((2.5 - C1 * T1^3 * NIntegrate[
      (x^4 Exp[x]) /
      ((Exp[x] - 1)^2 (a T1^3 x^2 Exp[-b/T1])),
      {x, 0, TDebye/T1}])^2 +
    (0.2 - C1 * T2^3 * NIntegrate[
      (x^4 Exp[x]) /
      ((Exp[x] - 1)^2 (a T2^3 x^2 Exp[-b/T2])),
      {x, 0, TDebye/T2}])^2) / 2}, {b, 110, 120, 1.0}];
```

2.2 Se obtiene la gráfica del error.



2.3 Ajuste de a, dejando fijo b.

```
"Ajuste de a, dejando fijo b";
T1 = 30;
T2 = 90;
b = 113;
```

2.4 Se calcula el error medio cuadrático.

```
error =
Table[
tabla
{
a,
(
(
2.5 - C1 * T1^3 * NIntegrate[
integra numéricamente

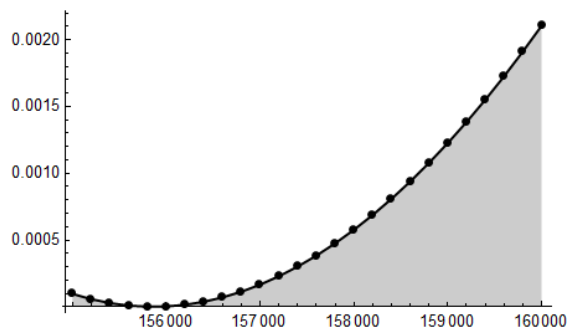
$$\frac{x^4 \text{Exp}[x]}{(\text{Exp}[x] - 1)^2 \left( a T1^3 x^2 \text{Exp}\left[-\frac{b}{T1}\right] \right)},$$

{x, 0,  $\frac{TDebye}{T1}$ }]^2 +
(
0.2 - C1 * T2^3 * NIntegrate[
integra numéricamente

$$\frac{x^4 \text{Exp}[x]}{(\text{Exp}[x] - 1)^2 \left( a T2^3 x^2 \text{Exp}\left[-\frac{b}{T2}\right] \right)},$$

{x, 0,  $\frac{TDebye}{T2}$ }]^2 / 2,
{a, 155 000, 160 000, 200.0})];
```

2.5 Gráfica del error medio cuadrático.



2.6 Con los datos generados se obtiene la conductividad térmica (se nombran las variables y constantes a utilizar considerando la información generada).

- *Hache barra* (\hbar)
- Constante de Boltzmann (k_B)
- Velocidad media
- Longitud del material
- Número de átomos en la celda unitaria
- Factores A y B.

```
"Constantes del Rutilo";  
k = 1.38064852*^-23;  
hbar = 1.054571800*^-34;  
v = Vm;  
vb = Vm;  
L = 2.16*^-3;  
Vo = Volumen;  
  
A = 156000;  
B = 113;  
factor = 1;  
nTi = 2;  
nO = 4;
```

2.7 Se calcularon los tiempos de relajación que fueron considerados en la dispersión:

- Tiempo de relajación debido a la presencia de isótopos.

- Tiempo de relajación de frontera.

```

"Cálculo del tiempo de relajación para isótopos";
isotopemassTi = {45.952633, 46.951765, 47.947947, 48.947871,
  49.944786};
isotopeabundanceTi = {0.08, 0.073, 0.738, 0.055, 0.054};

"Masa promedio de los isótopos de Ti";
mTi = isotopemassTi.isotopeabundanceTi;

isotopemassO = {15.994915, 16.999131, 17.999159};
isotopeabundanceO = {0.9976, 0.00038, 0.002};

"Masa promedio de los isótopos de O";
mO = isotopemassO.isotopeabundanceO;

"Masa molecular de una celda unitaria de rutilo";
M = nTi * 47.867 + nO * 15.9994

"Cambio en la masa de la celda unitaria debido a los
  isótopos";
deltaMTi = (nTi isotopemassTi + nO * 15.9994) - M;
deltaMTi = (isotopeabundanceTi / 12) * (deltaMTi / M) ^ 2;

deltaMO = (nTi * 47.867 + nO * isotopemassO) - M;
deltaMO = (isotopeabundanceO / 12) * (deltaMO / M) ^ 2;

```

```

"Cálculo del factor para el Rutilo, se uso la media
  aritmética, pero puede usarse la composición molar";
G = (0.5) Tr[deltaMTi] + (0.5) Tr[deltaMO];
      |traza          |traza

"Prefactor de la integral";
C1 = factor * (k) * (k / hbar) ^ 3 / (2 * Pi ^ 2 * v);
      |número pi

"Tiempo de relajación de frontera";
taub = v / L;

"Tiempo de relajación debido a la presencia de isótopos";
taui = (3 * Vo / (Pi * v ^ 3)) * G * (k / hbar) ^ 4
      |número pi

```

3. Cálculo de la conductividad térmica usando las constantes obtenidas

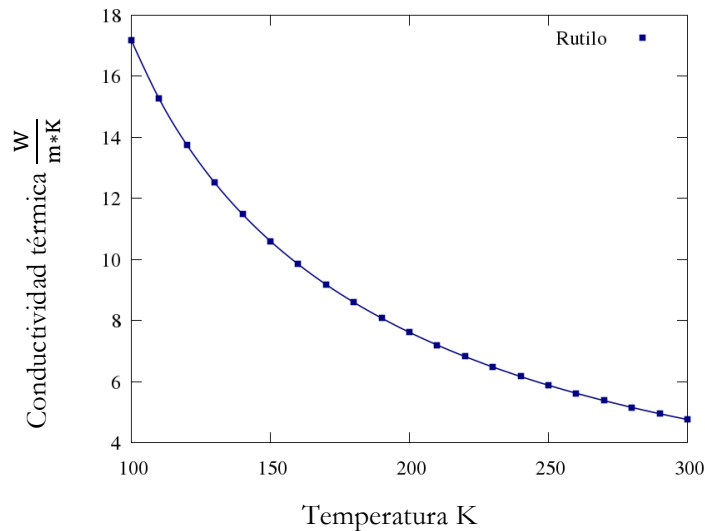
3.1 Cálculo de la conductividad térmica.

```
"Conductividad térmica del Rutilo usando las constantes";
kappa =
Table[
|tabla
{
T,
C1 * T^3 *
NIntegrate[
|integra numéricamente

$$\frac{x^4 \text{Exp}[x]}{(\text{Exp}[x] - 1)^2 \left( \text{taub} + \text{taui} * (T x)^4 + A T^3 x^2 \text{Exp}\left[-\frac{B}{T}\right] \right)},$$

{x, 0,  $\frac{T \text{Debye}}{T}$  }], {T, 100, 300, 1.0}];
```

3.2 Gráfica de la temperatura T [K] vs Conductividad térmica [Ww/m*K]



8. Referencias

1. Zhu K. R., Chen Q., and Yin Z., *Size and phonon-confinement effects on low-frequency Raman mode of anatase TiO₂ nanocrystal*. Physics Letters A, 2005. **340**:220–227.
2. Kischkat J., Gruska B., Semtsiv M., Chashnikova M., Klinkmüller M., Fedosenko O., Machulik S., Aleksandrova A., Monastyrskyi G., Flores Y., and Masselink W. T., *Mid-infrared optical properties of thin films of aluminum oxide, titanium dioxide, silicon dioxide, aluminum nitride, and silicon nitride*. Appl Opt., 2012. **51**:6789-6798..
3. Zhang W. F. YLH, Zhang M. S., Yin Z., and Chen Q., *Raman scattering study on anatase TiO₂ nanocrystals*. Applied Physics, 2000. **33**(8):912..
4. Beneš O., Sedmidubský D., Beilmann M., Valu O. S., Capelli E., Salanne M., and Nichenko S., *A comprehensive study of the heat capacity of CsF from T=5K to T=1400K*. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2013. **57**:92–100..
5. Galasso FS. *International Series of Monographs in Solid State Physics*. Structure and Properties of Inorganic Solids, 1970.
6. Grant F. A., *Properties of Rutile (Titanium Dioxide)*. Reviews of Modern Physics, 1959. **31**:646-74.
7. J. W. Anthony , K. W. Bladh, and M. C. Nichols. *Halides, Hydroxides, Oxides*. Handbook of Mineralogy, 1997. **3**.
8. U. D., *The surface science of titanium dioxide*. Surface Science Reports, 2003. **48**:53-229.
9. (a) P. G. Klemens PRSLA, 108 (1951); (b) P. G. Klemens, Proc. Phys. Soc. (London) A68, 1113 (1955); (c) P. G. Klemens, en Handbuch der Physik, editado por S. Flugge (Springer-Verlag, Berlin, 1956), 2nd ed., Vol 14, p. 198; (d) P. G. Klemens, en Solid State Physics, editado por F. Seitz y D. Turnbull (Academic Press, Inc. , New York, 1958), Vol. 7, p. 1; (e) J. Callaway, Phys. Rev. 113, 1046 (1959); (f) J. Callaway y H. C. von Baeyer, Phys. Rev. 120, 1149 (1960); (g) J. Callaway, Phys. Rev. 122, 787 (1961).
10. Ziman J. M., *Electons and Phonons*, 1960. **1**:1-52,128-156,174-212.
11. Huang J., *Thermometry based on phonon confinement effect in nanoparticles*. Applied Physics Letters, 2011. **11**:102-113.
12. Maldovan. M., *Phonon wave interference and thermal bandgap materials*. Nature materials, 2015.**14**:667-674.
13. Kaviany A., *Phonon Transport in Molecular Dynamics Simulations: Formulation and Thermal Conductivity Prediction*. Advances in Heat Transfer, 2006. **39**:169–255.
14. Wang Yi , Fang Huazhi, Liu Zi-Kui and Chen Long-Qing. *First-principles calculations of lattice dynamics and thermal properties of polar solids*. Computational Materials, 2016. **2**:2-8.
15. Cárdenas Ramírez Carolina, *Tesis: “Evaluación de las propiedades físicas y fotocatalíticas de cemento adicionado con nanopartículas de dióxido de titanio”*. Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, 2012.
16. Cotton F.A. Murillo C., Wilkinson, G. y Bochmann, *Química Inorgánica Avanzada*, 6ª Ed. Jhon Wiley & Sons. New York. 1999.
17. Solá M. Pedro, *Metales Resistentes a la Corrosión*. 1ª Ed. S. A. Marcombo. 1989. pp. 87.

18. Gil F. Javier. J. M. Manero Planella., *Metalografía*. 2005. Universidad Politécnica de Catalunya. 2005. pp.105.
19. Reyes L. G., *Síntesis sonquímica del TiO₂ y estudio de sus propiedades electrónicas*, 2009. **I**:3.
20. Diebold U., *The surface of titanium Dioxide*, Surface Science Reports, 2003. **48**:59-229.
21. U. M., *Inorganic Structural Chemistry*, John Wiley & Sons, 2007. second edition:57-58.
22. Nakata T. K., Murakami T, and Fujishima A., *Photoenergy conversion with TiO₂ photocatalysis*, New materials and recent applications, Electrochimica Acta, 2012. **84**:103–111.
23. Lin H. J., Hsi C., Wang M., and Lee K., *Optical and photocatalytic properties of Fe₃₊ -doped TiO₂ thin films prepared by a sol–gel spin coating*. Ceramics International, 2014. **40**(7):10633-40.
24. Yu Y. Peter. Mnuel Cardona, *Fundamentals of semiconductors*, 4^a Ed. Springer 2010. :243-303.
25. Cardona P., *Fundamentals of semiconductors*, Physics and Material Properties, Springer-Verlag, Berlin,1996.
26. Toberer E. S., Baranowski L. L. and Dames, *Advances in thermal conductivity*. Rev Mater., 2012. **42**:179–209.
27. Zebbarjadi M., Esfarjani K., Dresselhaus M. S., Ren Z. F. and Chen G., *Perspectives on thermoelectrics: From fundamentals to device applications*. Energy Environ, 2012. **5**:5147–5162.
28. Phillpot D., *Thermal barrier coating materials*, Mater, 2005. **8**:22-29.
29. Olander D. R., *Fundamental Aspects of Nuclear Fuel Elements*, NTIS US, Department of Commerce, 1976.
30. Klemens M., *Lattice thermal conductivity of minerals at high temperatures*. J. Geophys Res., 1974. **79**:703-705.
31. Klemens M., *Thermal conductivity of complex dielectric crystals*. Phys Rev B, 1973. **7**:53-79..
32. Cahill D. G., Braun P. V., Chen G., Clarke D. R., Fan S., Goodson K. E., Keblinski P., King W. P., Mahan G. D., Majumdar A., Maris H. J., Phillpot S. R., Pop Eric, and Shi Li., *Nanoscale thermal transport*. Appl Phys Rev., 2014. **1**:30-42.
33. Sun G, et al. *Performance of the Vienna ab initio simulation package (VASP) in chemical applications*, Journal of Molecular Structure, THEOCHEM, 2003. 624(1-3):37-45.
34. Meagher E., *Polyhedral thermal expansion in the TiO₂ polymorphs: Refinement of the crystal structure of rutile and brookite at high temperature Sample at 25 degrees C*. Crystalline Materials. 1979:77-85
35. Horn M. F., Schwebdtfeger C, and Meagher E. P., *Refinement of the structure of anatase at several temperatures in Zeitschrift für Kristallographie*. Crystalline Materials, 1972. 1:273.
36. Perdew J. P., Burke K., and Ernzerhof M., *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, Physical Review Letters, 1996. 77:3865-8.
37. Woldemar. Voigt., *Lehrbuch der Kristallphysik*, Springer. pp. 955-964. 1928.
38. A. R. Z., Mat. Mech., 1929. **9**:55.
39. R. Hill. *The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate*. Proc. R. Soc. London A, 1952. **65**:350.
40. Swope R., and Larson A. C., *H in rutile-type compounds: I. Single-crystal neutron and X-ray diffraction study of H in rutile*. Crystalline Materials, 1995. **1**:448-453.

41. Zur R. P., *Kristallstruktur von Anastas und Rutil*, II. Teil. Die Anastasstruktur, Zeitschrift für Kristallographie, 1924. **59**(55).
42. Wyckoff R., *Crystal structures*. New York: John Wiley Interscience Publishers, 1963. **1**:206.
43. Cromer D., *The Structures of Anatase and Rutile*. Journal of the American Chemical Society. 1955. **77**(18):4708-4709.
44. Burdett J. K., et al., *Structural-electronic relationships in inorganic solids: powder neutron diffraction studies of the rutile and anatase polymorphs of titanium dioxide at 15 and 295 K*. Journal of the American Chemical Society, 1987. **109**(12):3639-3646.
45. Horn M, Schwebdtfeger C. F., Meagher E. P., *Refinement of the structure of anatase at several temperatures*. Zeitschrift für Kristallographie, Crystalline Materials, 1972. p. 273.
46. Mei Z. G., *First-principles thermodynamics of phase transition: from metal to oxide*, Tesis Doctoral, 2012.
47. Yingchun B., *Anisotropic elasticity, sound velocity and thermal conductivity of TiO₂ polymorphs from first principles calculations*. Computational Materials Science, 2013.
48. Lyetomi S. Ogata. and Tsurata K.. *Variable-charge interatomic potentials for molecular-dynamics simulations of TiO₂*. J Appl Phys, 1999. **86**:6.
49. Swamy Vsrghese, Julian D. Gale. *Transferable variable-charge interatomic potential for atomistic simulation of titanium oxides*. Phys Rev B **62**:9, 2000.
50. D. G. Isaak, J. D. Carnes, O. L. Anderson, H. Cynn, E. Hake. *Elasticity of TiO₂ rutile to 1800K*. Phys Chem Minerals. 1998;**26**(31).
51. M. H. Manghnani, E. B. Fisher, and W. S. Brouer, Jr., *Temperature dependence of the elastic constants of single-crystal rutile between 4.deg. and 583.deg.k*. Geophys Res., 1969.**74**:4312
52. Sato H., Suyiyama M., Kikegawa T., Shimomura O., and Kusuba K., Science, 1991. **251**:786.
53. Z.J. Wu EJZ, H.P. Xiang, X.F. Hao, X.J. Liu, J. Meng. Phys Rev. 2007;**76**(054115).
54. Wang T., Tan L., *Elastic Properties of Rutile TiO₂ at High Temperature*, Chin Phys Lett., 2007. **24**(9):2642.
55. Mantk Wrtajh. *Thermal Conductivity and Thermoelectric Power of Rutile (TiO₂)*. Physical review, 1965. **139**(5A)..
56. Cabaleiro D., Pastoriza-Gallego M. J., Piñeiro M. M., Legido J. L., and Lugo L., *Thermal conductivity of dry anatase and rutile nano-powders and ethylene and propylene glycol-based TiO₂ nanofluids*. J Chem Thermodynamics, 2015. **83**:67-76.
57. Giuggioli L., and Kenkre V. M., *Variational formula for the relaxation time in the boltzmann equation*, J. Phys. Chem Solids, 2006. **B(110)**:18921-4.
58. Palik E. *Handbook of Optical Constants of Solids*. Vol. 1. Ed. 1. March 1998. Academic Press.
59. Jin Fang CR, Torsten Brezesinski, E. Joseph Nemanick,§ Chris B. Kang, Sarah H. Tolbert, and Laurent Pilon. *Thermal Conductivity of Highly-Ordered Mesoporous Titania Thin Films from 30 to 320 K*. The Journal of Physical Chemistry C. 2011;**14**(2):856.
60. Baroni P., Density-Functional Perturbation Theory, Springer, 2005. **2**:29-65.